



REC 17 DEC 2004

WIPO

PCT

# BREVET D'INVENTION

**CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION****COPIE OFFICIELLE**

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 16 NOV. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

**DOCUMENT DE PRIORITÉ**

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr

Best Available Copy



## BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

26bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 Paris Cédex 08  
Téléphone: 01 53.04.53.04 Télécopie: 01.42.94.86.54

Code de la propriété intellectuelle-livre VI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

DATE DE REMISE DES PIÈCES: N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL: DÉPARTEMENT DE DÉPÔT: DATE DE DÉPÔT:	Alain MICHELET CABINET HARLE ET PHELIP 7 rue de Madrid 75008 PARIS France
Vos références pour ce dossier: Q231FR	

<b>1 NATURE DE LA DEMANDE</b>				
Demande de brevet				
<b>2 TITRE DE L'INVENTION</b>				
	MATERIAU THERMODUR ANTIPLASTIFIÉ COMPORTANT DES ATOMES DE SOUFRE ET LENTILLE OPHTALMIQUE COMPRENANT UN MATERIAU THERMODUR ANTIPLASTIFIÉ.			
<b>3 DECLARATION DE PRIORITE OU REQUETE DU BENEFICE DE LA DATE DE DEPOT D'UNE DEMANDE ANTERIEURE FRANCAISE</b>		Pays ou organisation	Date N°	
<b>4-1 DEMANDEUR</b>				
Nom	ESSILOR INTERNATIONAL COMPAGNIE GENERALE D'OPTIQUE			
Rue	147 rue de Paris			
Code postal et ville	94227 CHARENTON CEDEX			
Pays	France			
Nationalité	France			
Forme juridique	Société anonyme			
<b>5A MANDATAIRE</b>				
Nom	MICHELET			
Prénom	Alain			
Qualité	CPI: bm [92-1176, Pas de pouvoir			
Cabinet ou Société	CABINET HARLE ET PHELIP			
Rue	7 rue de Madrid			
Code postal et ville	75008 PARIS			
N° de téléphone	33 1 53 04 64 64			
N° de télécopie	33 1 53 04 64 00			
Courrier électronique	cabinet@harle.fr			
<b>6 DOCUMENTS ET FICHIERS JOINTS</b>		Fichier électronique	Pages	Détails
Texte du brevet		textebrevet.pdf	47	D 37, R 9, AB 1
Dessins		dessins.pdf	6	page 6, figures 6

<b>7 MODE DE PAIEMENT</b>				
Mode de paiement		Prélèvement du compte courant		
Numéro du compte client		607		
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>				
Etablissement immédiat				
<b>9 REDEVANCES JOINTES</b>		Devise	Taux	Quantité
062 Dépôt		EURO	0.00	1.00
063 Rapport de recherche (R.R.)		EURO	320.00	1.00
068 Revendication à partir de la 11ème		EURO	15.00	27.00
Total à acquitter		EURO		725.00

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

Signé par

Signataire: FR, Cabinet Harle et Phelip, A. Michelet

Emetteur du certificat: DE, D-Trust GmbH, D-Trust for EPO 2.0

Fonction

Mandataire agréé (Mandataire 1)



## BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITE

### Réception électronique d'une soumission

Il est certifié par la présente qu'une demande de brevet (ou de certificat d'utilité) a été reçue par le biais du dépôt électronique sécurisé de l'INPI. Après réception, un numéro d'enregistrement et une date de réception ont été attribués automatiquement.

Demande de brevet : X

Demande de CU :

<b>DATE DE RECEPTION</b>	3 octobre 2003	
<b>TYPE DE DEPOT</b>	INPI (PARIS) - Dépôt électronique	Dépôt en ligne: X
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUE PAR L'INPI</b>	0350648	Dépôt sur support CD:
<b>Vos références pour ce dossier</b>	Q231FR	

#### DEMANDEUR

Nom ou dénomination sociale	ESSILOR INTERNATIONAL COMPAGNIE GENERALE D'OPTIQUE
Nombre de demandeur(s)	1
Pays	FR

#### TITRE DE L'INVENTION

MATERIAU THERMODUR ANTIPLASTIFIE COMPORTANT DES ATOMES DE SOUFRE ET LENTILLE OPHTALMIQUE COMPRENANT UN MATERIAU THERMODUR ANTIPLASTIFIE.
--

#### DOCUMENTS ENVOYES

package-data.xml	ValidLog.PDF	fee-sheet.xml
FR-office-specific-info.xml	application-body.xml	textebrevet.pdf
dessins.pdf	indication-bio-deposit.xml	request.xml
Requetefr.PDF		

#### EFFECTUE PAR

Effectué par:	A. Michelet
Date et heure de réception électronique:	3 octobre 2003 15:54:26
Empreinte officielle du dépôt	86:7E:20:00:29:60:71:65:27:5B:7B:14:2A:2A:F4:54:D5:1F:6E:19

/ INPI PARIS, Section Dépôt /

SIEGE SOCIAL  
INSTITUT 26 bis, rue de Saint Petersbourg  
NATIONAL DE 75800 PARIS cedex 08  
LA PROPRIETE Téléphone : 01 53 04 53 04  
INDUSTRIELLE Télécopie : 01 42 93 59 30

La présente invention concerne d'une manière générale de nouveaux matériaux thermodurs comportant des atomes de S ayant une résistance aux chocs améliorée, et des articles d'optique, en particulier des lentilles ophtalmiques, réalisées avec des matériaux thermodurs, notamment comportant des atomes de S à résistance aux chocs améliorée.

La recherche de nouveaux matériaux à base de polymères pour produire les verres dits organiques est une préoccupation majeure dans le domaine ophtalmique.

Pour l'application dans le domaine ophtalmique, ces matériaux doivent bien sûr être transparents, mais également avoir un indice de réfraction ( $n_D^{25}$ ) élevé, afin de réduire l'épaisseur du verre, et aussi de très bonnes propriétés mécaniques, notamment en ce qui concerne la résistance aux chocs et à la rayure.

Des matériaux classiques d'indice de réfraction élevé utilisés en optique ophtalmique sont des matériaux plastiques thermodurs à base de polythiouréthane. Ces matériaux permettent d'atteindre des indices de réfraction ( $n_D^{25}$ ) égaux ou supérieurs à 1,67.

Toutefois, ces matériaux thermodurs à base de polythiouréthane présentent une faible résistance aux chocs, notamment par comparaison à un matériau tel que le polycarbonate ( $n_D^{25} = 1,59$ ). Ces matériaux thermodurs à base de polythiouréthane sont formés par polyaddition de polythiols avec des polyisocyanates. Leur fragilité provient de la forte densité de réticulation nécessaire à l'obtention de propriétés thermiques suffisantes à une application ophtalmique.

Ils sont par contre bien plus résistants aux solvants que le polycarbonate, thermoplastique.

Il serait donc souhaitable d'améliorer les propriétés de résistance aux chocs de ces matériaux tout en conservant leurs propriétés intrinsèques.

D'une manière générale, diverses méthodes ont été mises au point et étudiées afin d'améliorer la résistance à la rupture et aux chocs des matrices de polymère. Les solutions connues, à la fois pour les thermoplastiques et les thermodurs, passent par la présence d'une deuxième phase, plus souple. Cette phase agit comme concentrateur de contraintes au sein du matériau, et permet la relaxation de l'état de

contrainte triaxial (par cavitation ou développement de plasticité), réduit la vitesse de propagation de fissures (déviation de fissures, formation de fissures multiples) et facilite la déformation en cisaillement dans le réseau.

La séparation de phase peut être obtenue en cours de polymérisation, en combinant différents types de monomères ou de prépolymères induisant des segments souples et des segments rigides.

Lors de la construction du polymère, une organisation se crée du fait de la différence d'affinité entre les segments. Selon les monomères choisis, la ségrégation peut être plus ou moins importante.

Cette méthode est souvent appliquée à la formation de polymères segmentés linéaires (thermoplastiques) mais peut également être utilisée pour les polymères réticulés.

La réaction a généralement lieu en deux étapes. Dans un premier temps, un prépolymère souple aux chaînes longues est formé, puis des segments rigides sont incorporés, après éventuellement un ajustement de viscosité par ajout de monomères. Le paramètre déterminant l'évolution de la morphologie est la solubilité du deuxième réactif dans le prépolymère et son évolution au cours de la croissance des chaînes.

De nombreuses études ont été menées sur les polyuréthanes et hybrides polyuréthane/urée.

Des études menées sur les réseaux époxy ont pu mettre en évidence une augmentation de la résistance aux chocs en présence d'additifs antiplastifiants et amortissants. Des études récentes (Sauvant V ; Halary J.L ; J.Appl. Polym. Sci ; 82, 759 (2001) et Sauvant V ; Halary J.L ; Composite Sci et Tech ; 62, 481 (2002)) ont en effet montré que dans le cas de réseaux époxy, il est possible d'obtenir une séparation de phase tout en conservant le caractère antiplastifié du matériau. La morphologie du matériau est nanocomposite, des agrégats de molécules d'additifs sont dispersés au sein d'une matrice plastifiée par les molécules résiduelles.

Avec 15% en poids d'additifs antiplastifiants à effet amortissant, le module de conservation  $E'$  à 25°C a ainsi été multiplié par 1,3 et taux de restitution d'énergie  $G_{IC}$  par 5. De plus, la prise d'humidité a été abaissée. On notera qu'avec un antiplastifiant non amortissant, le gain en module est le même, mais il y a très peu de gain en tenacité. En effet, la chute de la température de transition vitreuse permet au matériau antiplastifié

d'être plus tenace que la matrice pure, mais sans atteindre la ténacité du matériau antiplastifié et amorti.

Le brevet US-4,348,497 décrit des compositions acryliques thermodurcissables comprenant comme antiplastifiant un pentaérytritol tétrabenzate. L'antiplastifiant augmente la dureté et la résistance aux solvants.

Le matériau est utilisé pour réaliser des revêtements.

Le brevet US-5,512,376 décrit des compositions vinyl/SiH comprenant un antiplastifiant qui est incorporé dans la composition polymérisable avant polymérisation.

L'invention a donc pour objet de fournir des matériaux thermodurs comportant des atomes de S, préférentiellement comportant une matrice de polythiouréthane ou résultant de la polymérisation d'au moins un polyépisulfure, notamment un diépisulfure, et ayant une résistance aux chocs améliorée.

L'invention a encore pour objet de fournir une lentille ophtalmique comprenant une matrice thermodule optiquement transparente, en particulier comportant des atomes de S, préférentiellement une matrice de polythiouréthane ou résultant de la polymérisation d'au moins un polyépisulfure, notamment un diépisulfure, ayant une résistance aux chocs améliorée.

Selon l'invention, les buts ci-dessus sont atteints, en ajoutant à la matrice thermodule, notamment une matrice de polythiouréthane, au moins une molécule non réactive avec la matrice qui confère à celle-ci des propriétés d'antiplastification et de préférence également d'amortissement.

### Définition

#### Antiplastification

L'introduction d'une petite molécule non réactive à un polymère entraîne la plastification du matériau, qui se caractérise par une chute de la température de transition vitreuse (Tg), ainsi que par une baisse du module de conservation par rapport au matériau pur. L'additif est alors appelé plastifiant. L'antiplastification, mise en évidence par Jackson et Caldwell (Jackson W. J., Caldwell J.R., J.Appl. Polym. Sci, 11, 211

(1967), Jackson W.J., Caldwell J.R, J.Appl. Polym. Sci, 11, 227 (1967)) se traduit également par une baisse de la température de transition vitreuse, mais se différencie de la plastification par une augmentation du module de conservation sur une plage de températures, généralement  
 5 proche de la température ambiante. Dans ce cas, l'additif est appelé antiplastifiant.

Cette particularité provient de la forte atténuation d'une transition secondaire importante, proche de la température ambiante. Or, la présence d'une transition secondaire implique une chute du module de  
 10 conservation. L'atténuation de la transition entraîne la disparition de la chute de module dans cette zone de température. Ainsi, l'effet plastifiant de la molécule sur le module du matériau est masqué dans la zone de température concernée par l'atténuation de la transition secondaire : le matériau est antiplastifié.

15 Une bonne affinité entre l'additif et le polymère est nécessaire à l'antiplastification. Ceci est souvent atteint en utilisant un additif dont la structure chimique est proche de celle de la matrice.

L'origine moléculaire de ce phénomène n'a été expliqué què récemment. Il s'agit d'une immobilisation des mouvements responsables  
 20 de la transition secondaire par les molécules d'additifs, au niveau des points de propagation des mouvements.

### Amortissement

L'amortissement traduit l'augmentation de la ténacité de la  
 25 résistance aux chocs dus à une séparation de phase au sein du matériau. L'obtention conjointe de l'antiplastification et de l'amortissement passe par la sélection d'un additif aux propriétés de solubilité particulières. Il doit être totalement miscible avec les monomères, mais non miscible avec le polymère formé.

30 La séparation de phase intervient pendant la polymérisation.

Par séparation de phase, on entend la présence d'au moins une nouvelle phase sous forme de domaines dont la taille maximale est inférieure ou égale à 10 micromètres et dont la teneur en additifs antiplastifiants est supérieure à celle du reste de la matrice polymère  
 35 tridimensionnelle.



Préférentiellement, la taille maximale de ces domaines est inférieure à 500 nm.

Mieux encore, ces domaines ont une taille maximale inférieure à 50 nm. Dans ce dernier cas, on considère, par définition, que l'on est en présence d'une nanoséparation de phase.

De façon optimale, la taille des domaines est inférieure ou égale à 20 nm.

Selon un premier aspect de l'invention, on fournit un matériau plastique thermodur comprenant une matrice tridimensionnelle comportant des atomes de S, de préférence une matrice, ou de polyépisulfure de polythiouréthane et au moins un additif antiplastifiant non réactif avec la matrice, et de préférence choisi de façon à provoquer une nanoséparation de phase au sein du matériau thermodur final.

Selon un second aspect de la présente invention, on fournit une lentille ophtalmique formée d'un matériau plastique thermodur, optiquement transparent, comprenant une matrice polymère tridimensionnelle dont le module de perte ( $E''$ ) présente une transition vitreuse secondaire ( $\beta$ ), notamment de polythiouréthane, et au moins un additif antiplastifiant, non réactif avec la matrice polymère et de préférence provoquant une nanoséparation de phase au sein du matériau plastique thermodur final.

Les matériaux thermodurs antiplastifiés selon l'invention ont de préférence un taux de restitution d'énergie  $G_{IC}$  supérieur à  $0,15 \text{ kJ.m}^{-2}$  et mieux de 0,20 ou plus.

Les agents antiplastifiants selon l'invention ont un domaine de température d'antiplastification qui va généralement de 0 à  $85^\circ\text{C}$ .

Comme indiqué précédemment, les additifs antiplastifiants ont en général un paramètre de solubilité ( $\delta_a$ ) assez proche des monomères ayant servi à former la matrice pour y être miscible, mais de préférence suffisamment éloigné de celui de la matrice formée pour qu'une séparation de phase puisse se produire.

En général, le paramètre de solubilité  $\delta$  satisfait la relation :

$$\delta_{mo} - \delta_a < 5 \text{ MPa}^{1/2}$$

où  $\delta_{mo}$  est le paramètre de solubilité des monomères ayant servi à réaliser la matrice, notamment des polyisocyanates et polythiols dans le cas d'une matrice polythiouréthane.

De préférence également, le paramètre de solubilité  $\delta$  satisfait la relation :

$$\delta_{ma} - \delta_a > 4 \text{ MPa}^{1/2},$$

où  $\delta_{ma}$  est le paramètre de solubilité de la matrice.

Généralement, l'additif antiplastifiant a un paramètre de solubilité satisfaisant la relation :

$$19 \leq \delta_a \leq 23.$$

La loi d'additivité utilisée pour le calcul des paramètres de solubilité  $\delta$  ( $\text{MPa}^{1/2}$ ) est la suivante :

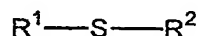
$$\delta = \left( \frac{-\sum_i {}^z\Delta U}{\sum_i {}^zV} \right)^{\frac{1}{2}}, \text{ avec } {}^z\Delta U: \text{Energie Molaire de Vaporisation et } {}^zV:$$

Volume Molaire

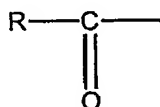
Il existe plusieurs classifications (Hoy, Fedors, Bondi, ...). Les tables de Fedors ont été choisies dans la mesure où les valeurs les plus fréquemment rencontrées dans le « Handbook of Solubility Parameters » (Barton A.F.M., Handbook of Solubility Parameters, CRC Press, Boca Raton (1991)) proviennent de cet auteur.

Les additifs antiplastifiants convenant pour la présente invention peuvent être choisis parmi les sulfures de dialkyle, les sulfures de diaryle, les sulfures de dialkylaryle, les sulfures d'alkyle et d'aryle, les sulfures d'aryle et d'alkylaryle, les sulfures d'aryle et d'alkylsilane, les dérivés carbonyles, les S-arylthioalkylates, les bis-arylthioalkyles, les dérivés de thiourée, les dérivés d'uréthane, les dérivés de diuréthane et leurs mélanges.

Une première classe d'additifs antiplastifiants est constituée par les thioéthers de formule :

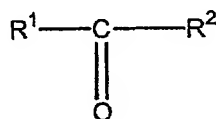


où  $R^1$  et  $R^2$ , identiques ou différents, représentent indépendamment l'un de l'autre, un radical alkyle, de préférence un radical alkyle en  $C_1$ - $C_{12}$ , mieux en  $C_4$ - $C_{10}$  et notamment un radical octyle ; un radical cycloalkyle, de préférence à 6 chaînons, tel que le radical cyclohexyle ; un radical aryle tel que le radical phényle ; un radical arylalkyle tel que le radical benzyle ; un radical



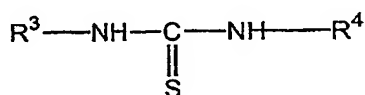
où R est un radical alkyle, de préférence en  $C_1$ - $C_6$ , tel que méthyle, éthyle, propyle ; un radical trialkylsilane, en particulier triméthylsilane.

Une seconde classe d'additifs antiplastifiants est constituée par les dérivés carbonyles de formule :



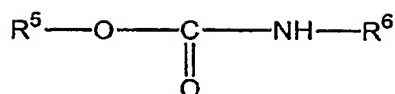
où  $R^1$  et  $R^2$  sont tels que définis précédemment.

Une troisième classe est constituée par les thiourées de formule :



où  $R^3$  et  $R^4$ , identiques ou différents, représentent indépendamment l'un de l'autre, un radical alkyle, de préférence en  $C_1$ - $C_{12}$ , mieux en  $C_4$ - $C_{10}$ , un radical cycloalkyle, de préférence à 6 chaînons tel que le radical cyclohexyle ; un radical alkyle porteur d'un hétérocycle azoté et/ou oxygéné tel qu'un radical 4-morpholinoalkyle, en particulier un radical 4-morpholinoéthyle.

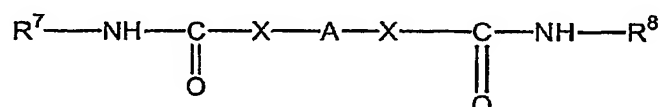
Une quatrième classe d'additifs antiplastifiants sont les uréthanes de formule :



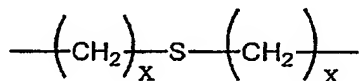
où  $\text{R}^5$  et  $\text{R}^6$ , identiques ou différents, représentent indépendamment l'un de l'autre, un groupe cycloalkyle, de préférence à 6 chaînons, tel que le radical cyclohexyl ; un groupe cycloalkylalkyle tel qu'un groupe cyclohexylalkyle, notamment un groupe cyclohexylpropyl ; un groupe aryle tel que le groupe phényle ; un groupe arylalkyle notamment le groupe phénylpropyle.

Une cinquième classe d'additifs antiplastifiants est constituée par les diuréthanes.

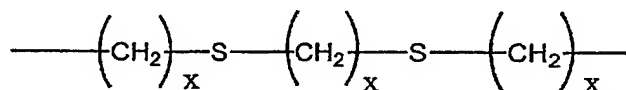
Un premier groupe de diuréthane sont ceux de formule :



dans laquelle A représente un groupe alkylène en  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ , de préférence en  $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ , notamment un groupe octylène, un groupe :



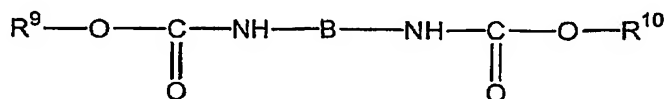
où :



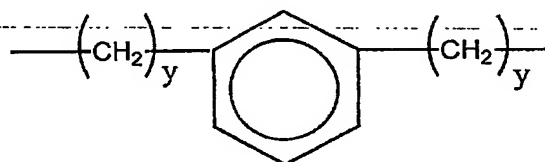
20

où x est un entier de 1 à 6, de préférence égal à 2 ; X représente -O- ou -S- ; et  $\text{R}^7$  et  $\text{R}^8$  représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe cycloalkyle, de préférence à 6 chaînons, notamment un groupe cyclohexyle, ou un groupe aryle, de préférence à 6 chaînons, notamment un groupe phényle.

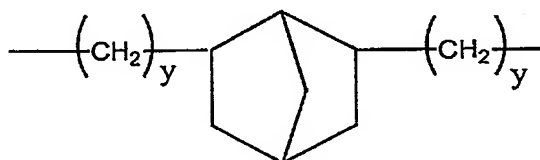
Un second groupe de diuréthanes sont les diuréthanes de formule :



dans laquelle B représente un radical de formule :

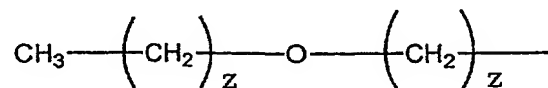


ou



5

où y est un entier de 1 à 4, de préférence égal à 1, et R<sup>9</sup> et R<sup>10</sup> représentent, indépendamment l'un de l'autre, un radical cycloalkyl-alkyle, notamment un radical cyclohexyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle tel qu'un radical cyclohexyléthyle ou cyclohexylpropyle ; un radical aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle, notamment un radical phénylpropyle ; un radical cycloalkyl (ponté) (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle tel que le radical norbornylméthyle ; les radicaux éther-oxydes de formule :



15

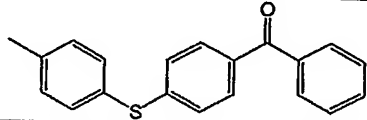
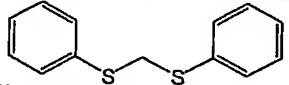
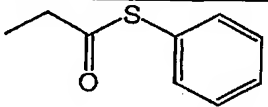
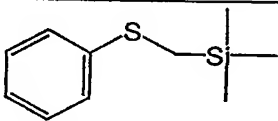
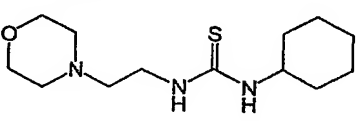
où z est un entier de 1 à 4, de préférence égal à 2.

Parmi les additifs plastifiants préférés, on peut citer :

- additifs commerciaux,

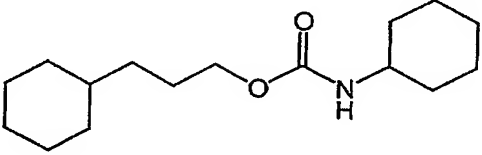
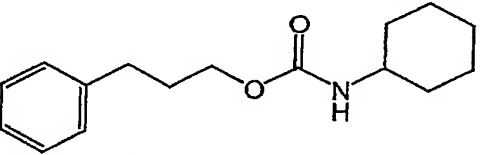
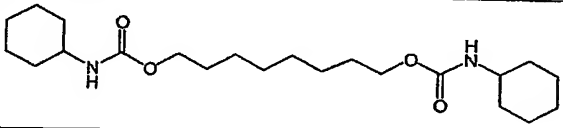
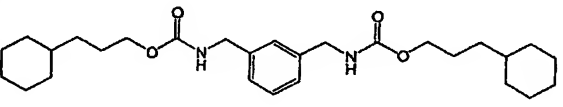
20

Abbré- viation	Nom	Formule	$\delta_a$ MPa <sup>1/2</sup>	$n_{GD}$
os	Sulfure de dioctyle		17,5	1,466
bps	Sulfure de benzyle et phényle		22,0	1,649
dbs	Sulfure de dibenzyle		21,7	1,632

4ptbp	4-(p-tolylthio) benzophenone		23,8	1,728
bptm	bis(phénylthio)méthane		23,0	1,689
sptp	S-phénylthiopropionate		21,9	1,555
ptm-tms	Phénylthiométhyl triméthylsilane		18,5	1,539
ch-me-tu	1-cyclohexyl-3-(2-morpholinoéthyl)-2-thiourée		22,7	1.600

- additifs synthétisés,

5

Abbré- viation	Nom	Formule	$\delta_a$ MPa <sup>1/2</sup>	$n_{GD}$
chp-ch-u	cyclohexylpropyl- cyclohexyl-uréthane		19,7	1,509
pp-ch-u	phénylpropyl- cyclohexyl-uréthane		20,9	1,558
Ch-ch-odu	cyclohexyl- cyclohexyl-(octane diuréthane)		20,6	1,527
Chp-chp-xdu	cyclohexylpropyl- cyclohexylpropyl xylylène diuréthane		21,1	1,566

che-che-xdu	cyclohexyléthyl- cyclohexyléthyl- xylylène diuréthane		21,4	1,573
pp-p-u	phénylpropyl- phényl-uréthane		22,4	1,634
pe-pe-xdu	propoxyéthyl- propoxyéthyl xylylène diuréthane		21,5	1,556
nm-nm-xdu	norbornaneméthyl- norbornaneméthyl xylylène diuréthane		22,3	1,615
pp-pp-xdu	phenylpropyl- phenylpropyl- xylylènediurethane		22,8	1,637
ch-ch- tdedSu	cyclohexyl- cyclohexyl- (thiodiéthane di-S- thiouréthane)		22,8	1,606
p-p-tdedSu	phényl-phényl- (thiodiéthane di-S- thiouréthane)		25,1	1,733
ch-ch-dtodu	cyclohexyl- cyclohexyl- (dithiaoctane diuréthane)		22,0	1,578
p-p-dtodu	phényl-phényl- (dithiaoctane diuréthane)		24,1	1,688
chp-chp- ndu	cyclohexylpropyl- cyclohexylpropyl diméthyl norbornane diuréthane		20,5	1,546

che-che-ndu	cyclohexyléthyl- cyclohexyléthyl diméthyl norbornane diuréthane		20,7	1,551
pe-pe-ndu	propoxyéthyl- propoxyéthyl diméthyl norbornane diuréthane		20,7	1,532
nm-nm-ndu	norbornaneméthyl- norbornaneméthyl diméthyl norbornane diuréthane		21,4	1,589
pp-pp-ndu	phénylpropyl- phénylpropyl- diméthyl norbornane diuréthane		22,0	1,610
ch-ch-tdedu	cyclohexyl- cyclohexyl- (thiodiéthane diuréthane)		21,8	1,563
p-p-tdedu	phényl-phényl- (thiodiéthane diuréthane)		24,2	1,689

Les paramètres de solubilité des additifs ont été calculés comme indiqué précédemment et l'indice de réfraction a été estimé selon la méthode de Blackstone et Dale (1858) :  $n_{GD} = 1 + R_{GD} / V$ .

5  $R = \sum_i R_i$ ,  $R_i$  étant défini pour chaque groupe constitutif de la molécule (Van Krevelen, D.W., Properties of Polymers, Elsevier (1990) ;  $V$  désigne le volume molaire.

Les additifs synthétisés ont été synthétisés à partir de thiols ou d'alcools et d'isocyanates dans les proportions molaires requises.

10 Quand cela est possible, la réaction est effectuée en masse à chaud.



Lorsque la température de fusion du composé final nécessite une trop grande température de chauffe pour rester à l'état liquide, on a préféré une voie en solvant avec une étape d'évaporation.

A titre d'exemple, on va maintenant décrire la préparation de l'additif cyclohexylpropyl cyclohexypropyldiméthylnorbornane diuréthane (chp-chp-ndu).

#### - Composés

Nom	masse (g)	nombre de moles (mmol)
Cyclohexyl propanol (chp)	11,60	81,6
Diméthylnorbornyle diisocyanate (NDI)	8,40	40,7
Catalyseur (dibutyl dichlorure d'étain)	0,002	0.01% massique

10

#### Mode opératoire

On mélange le cyclohexylpropanol, le diméthylnorbornyle diisocyanate et le catalyseur. On chauffe à 70°C et on suit la disparition du pic caractéristique du diisocyanate en spectroscopie infrarouge (durée typique de 2 heures). On arrête le chauffage et on conditionne le produit sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub> ou AR).

15

Généralement, l'agent antiplastifiant représente de 5 à 25% massique par rapport à la masse totale de la matrice polythiouréthane et mieux de 5 à 15% massique.

20

Comme indiqué précédemment, le matériau plastique thermodur selon l'invention comprend une matrice tridimensionnelle comprenant des atomes de soufre.

Préférentiellement, il s'agit d'une matrice de polythiouréthane.

Un autre matériau plastique thermodur préféré est un polymère obtenu par polymérisation d'une composition comprenant au moins un polyépisulfure, préférentiellement un diépisulfure.

25

La matrice tridimensionnelle de polythiouréthane est obtenue par polyaddition d'au moins un polyisocyanate, de préférence un diisocyanate, et d'au moins un polythiol, de préférence un tri ou tétrathiol.

Les polyisocyanates sont généralement les polyisocyanates aromatiques, les polyisocyanates aliphatiques et cycloaliphatiques et leurs mélanges.

De préférence, on utilisera des di ou triisocyanates et mieux des diisocyanates.

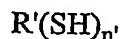
Parmi les polyisocyanates aromatiques, on peut citer le phénylène diisocyanate, l'éthylphénylène diisocyanate, l'isopropylphénylène diisocyanate, le diméthylphénylène diisocyanate, le diéthylphénylène diisocyanate, le diisopropylphénylène diisocyanate, le triméthylbenzyl triisocyanate, le xylylène diisocyanate (XDI), le benzyl triisocyanate, le 4,4'-diphénylméthanediisocyanate et l'isophorone diisocyanate.

Parmi les polyisocyanates aliphatiques, on peut citer l'hexaméthylène diisocyanate.

Parmi les polyisocyanates cycloaliphatiques, on peut citer le bis(isocyanate)méthyle cyclohexane, le dicyclohexyle méthane diisocyanate, le diméthyl norbornyle diisocyanate (NDI) et le norbornyle méthyle diisocyanate.

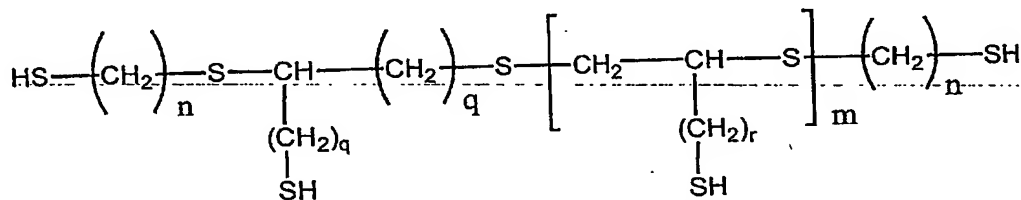
Bien évidemment, on peut utiliser des mélanges de ces diisocyanates. Le mélange de diisocyanates préféré est un mélange de xylylène diisocyanate (XDI) et de diméthyl norbornyle diisocyanate (NDI), en particulier un mélange 50/50 massique.

Les monomères polythiols peuvent être représentés par la formule :



où R' est un groupe organique de valence égale à n' ; et n' est un entier de 2 à 6, de préférence de 3 à 4.

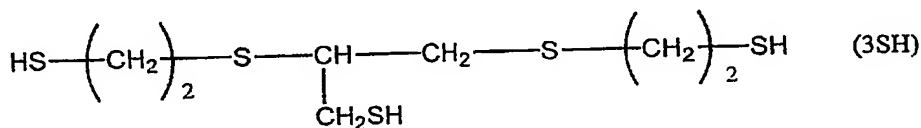
Une classe préférée de polythiols sont les polythiols de formule :



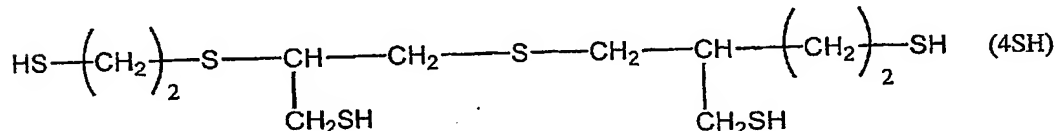
où n est un entier de 1 à 4, de préférence égal à 2, p, q et r sont des entiers de 1 à 4, de préférence égaux à 1, et m est un entier égal à 1 ou 2.

Parmi les monomères polythiols préférés, on peut citer les polythiols aliphatiques tels que le pentaérythritol tétrakis mercaptopropionate, le 1-(1'-mercaptoéthylthio)-2,3-dimercaptopropane, le 1-(2'-mercaptopropylthio)-2,3-dimercaptopropane, le 1-(3'-mercaptopropylthio)-2,3-dimercaptopropane, le 1-(4'-mercaptobutylethio)-2,3-dimercaptopropane, le 1-(5'-mercaptopentylthio)-2,3-dimercaptopropane, le 1-(6'-mercaptohexylthio)-2,3-dimercaptopropane, le 1,2-bis(4'-mercaptobutylthio)-3,mercaptopropane, le 1,2-bis(6'-mercaptohexyl)-3-mercaptopropane, le 1,2,3-tris(mercaptométhylthio)propane, le 1,2,3-tris(3'-mercaptopropylthio)propane, le 1,2,3-tris(2'-mercaptoéthylthio)propane, le 1,2,3-tris(4'-mercaptobutylthio)propane, le 1,2,3-tris(6'-mercaptohexylthio)propane, le 1,6-hexanethiol-1,2,3-propanetritiol et le 1,2-bis(2'-mercaptoéthylthio)-3-mercaptopropane.

Les polythiols préférés sont le 3-(2-sulfanyléthylthio)-2-(2-sulfanyléthylthio)propane-1-thiol de formule :



et le tétrathiol de formule :



Les matrices polythiouréthanes selon l'invention peuvent être également préparées à partir de prépolymères polythiouréthanes à groupes terminaux isocyanates et thiols.

Les prépolymères à groupes terminaux isocyanates préférés ont une  
5 masse molaire moyenne en nombre de 1000 à 2000, de préférence de 1300 à 1700, et un rapport NCO/SH de 4 : 1 à 30 : 1, de préférence 6 : 1 ou plus et typiquement de 8 : 1.

Les polythiouréthanes à groupes terminaux SH ont de préférence  
10 une masse moléculaire moyenne en nombre de 200 à 300 et un rapport SH/NCO de 4 : 1 à 30 : 1, de préférence 6 : 1 ou plus et typiquement de 8 : 1.

On peut utiliser tout catalyseur classique pour catalyser la réaction de polyaddition des polyisocyanates et polythiols pour former les matrices polythiouréthanes selon l'invention. Parmi ces catalyseurs, on peut citer  
15 les amines tertiaires, telles que la triéthylamine, les composés organométalliques tels que le dilaurate de diméthyléthain, le dilaurate de dibutylétain et le dichlorure de dibutylétain, les sels de métaux alcalins, métaux alcalino terreux, métaux de transition et les sels d'ammonium d'acides satisfaisant à la condition  $0,5 \leq pK_a \leq 14$ .

20 On peut également utiliser des co-catalyseurs ou promoteurs tels que la N,N-diméthylcyclohexylamine et le 1,4-dioxa-bicyclo-[2, 2, 2]-octane pour accroître l'activité du catalyseur.

Parmi les sels de métaux alcalins, on peut citer en particulier KSCN éventuellement mélangé avec un composé électro-donneur, tel qu'un  
25 composé acétonitrile, amine, sulfone, sulfoxyde, triarylfxyde, nitro, éthylèneglycol éther, éther couronne et cryptate. Les composés électro-donneurs préférés sont les éthers couronne et cryptates.

Par ailleurs, la réaction de polyaddition pour la formation de la matrice de polythiouréthane est bien connue de l'homme du métier et  
30 s'effectue dans des conditions classiques.

La présente invention concerne également une lentille ophtalmique comprenant un matériau plastique thermodur, optiquement transparent, comprenant une matrice polymère tridimensionnelle dont le module de perte ( $E''$ ) présente une transition vitreuse secondaire ( $\beta$ ), et au moins un  
35 additif antiplastifiant, ayant également de préférence un effet amortissant.

De préférence, le matériau thermodur de la lentille présente une nanoséparation de phase, telle que définie précédemment.

Comme indiqué, la matrice peut être toute matrice polymère tridimensionnelle transparente dont le module de perte ( $E''$ ) présente une transition vitreuse secondaire ( $\beta$ ).

Parmi les matrices polymères tridimensionnelles, on peut citer les matrices tridimensionnelles comportant des atomes de S et notamment les matrices polythiouréthanes décrites ci-dessus, et des matrices obtenues par polymérisation d'au moins un polyépisulfure, en particulier un diépisulfure.

Les additifs antiplastifiants peuvent être choisis parmi les additifs décrits précédemment en tenant compte des conditions mentionnées également précédemment et dans les quantités indiquées.

Bien évidemment, le choix de l'antiplastifiant dépendra de la nature de la matrice et doit être tel qu'il conduise à un matériau final transparent.

En général, les matériaux thermodurs des lentilles ophtalmiques selon l'invention sont des matériaux ayant un indice de réfraction ( $n_D^{25}$ ) élevé, c'est-à-dire un indice d'au moins 1,54, mieux de 1,60 ou plus et de préférence de 1,65 ou plus.

La suite de la description se réfère aux figures annexées qui représentent, respectivement :

Figure 1 des graphes des modules de conservation  $E'$  et de perte  $E''$  par analyse mécanique dynamique (DMA) d'une matrice polythiouréthane pure XDI/50NDI/4SH et d'une matrice polythiouréthane antiplastifiée selon l'invention ;

Figures 2 et 3 des graphes de l'évolution du module de conservation  $E'$  en fonction de la température pour une matrice polythiouréthane pure et de cette matrice antiplastifiée selon l'invention avec des taux croissants d'antiplastifiants pp-ch-u.

Figure 4 : un graphe des temps de gel de la matrice XDI/00NDI/3SH à 60°C, en fonction du taux de catalyseur ;

Figure 5 : un graphe des cycles standards et courts (départ 60°C) utilisés pour une réaction de polyaddition.

Figure 6 : un schéma montrant la géométrie de l'éprouvette de flexion 3 points utilisée dans les essais de fracture.

Les exemples suivants illustrent la présente invention.

### Nomenclature

Dans les exemples suivants, on a utilisé la nomenclature suivante pour désigner les matrices : toutes les matrices sont nommées à partir d'une matrice de base formée uniquement à partir de xylylène diisocyanate et de 3SH dans les proportions molaires 1eqNCO pour 1eq de SH (massiques NCO 52%, SH 48%) et que l'on désigne par :

XDI/00NDI/3SH,

Les autres matrices sont désignées en indiquant la proportion massique de NDI qui remplace en partie le XDI et le remplacement du polythiol 3SH par le polythiol 4SH. Ainsi, la matrice dénommée XDI/50NDI/4SH est une matrice analogue à la matrice de base mais pour laquelle on a remplacé 50 pour cent massique de XDI par 50 pour cent massique de NDI et le polythiol 3SH est remplacé par le polythiol 4SH (moles de SH équ.).

La nomenclature utilisée pour désigner des composés avec l'additif antiplastifiant est la suivante :

Polymère + 1/N additif (X%) où polymère est l'abréviation désignant la matrice. Additif est l'abréviation désignant l'additif.

1/N est une fraction désignant le nombre de points de réticulation pour une molécule d'additif.

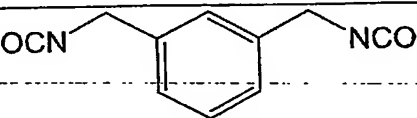
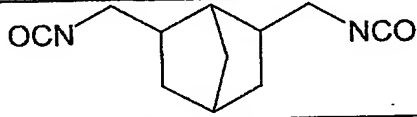
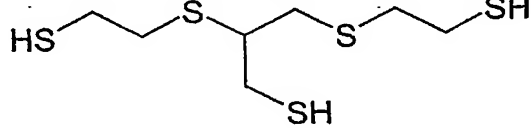
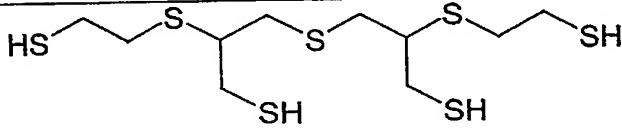
X désigne le pourcentage massique d'additifs.

Exemple : XDI/00NDI/3SH + 1/6dbz ( 6,17%) : la matrice est la matrice de base avec du XDI sans NDI et du 3SH à laquelle on a ajouté du sulfure de dibenzyle (dbz), à raison de 1 mole d'additif pour 6 points de réticulation, ce qui correspond à 6,17% massique.

### Formulations

Les matrices des formulations contenant les différents additifs à différentes concentrations (jusqu'à 20% en masse) ont été préparées à partir des produits de départ suivant :

Nom du composé	Formule	$\delta_{mo}$ (MPa <sup>1/2</sup> )
----------------	---------	--

Xylylène diisocyanate (XDI)		25,3
Diméthyl Norbornyl diisocyanate (NDI)		23,4
Trithiol (3SH)		22,7
Tétrathiol (4SH)		23,1

Les matrices polythiouréthanes utilisées sont :

Composé	$\delta_{ma}$ (MPa <sup>1/2</sup> )
XDI/00NDI/3SH	26,9
XDI/50NDI/4SH	26,3

### Mode opératoire général

- 5 Afin de dissoudre les additifs dans les monomères, un chauffage était souvent nécessaire (jusqu'à 120°C pour certains additifs). Mis à part le paramètre de solubilité, la température de fusion des additifs (ou leur température de transition vitreuse  $T_g$ , mesurée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), après trempe) influe sur la solubilité des
- 10 additifs. La solubilité sera d'autant plus grande que  $\delta_a$  et  $T_f$  (température de fusion de l'additif, mesurée par DSC) ou  $T_g$  sont faibles.  
L'isocyanate s'avérant bien meilleur solvant que les thiols, et afin de pouvoir laisser le temps à l'additif de se dissoudre sans que la formulation prenne en masse,
- 15 les formulations ont suivi le mode opératoire suivant :
  1. Mélange de l'additif et de l'isocyanate, chauffage si nécessaire.
  2. Ajout du thiol, mélange.

3. Optimisation de la température de solubilisation.
4. Dégazage à chaud.
5. Ajout du catalyseur et du démoulant interne, dégazage rapide.
6. Remplissage et début de cycle de polymérisation.

5. Les premiers essais ont été effectués avec la matrice XDI/00NDI/3SH. Cependant, la température de transition vitreuse de la matrice pure est déjà relativement basse pour l'application ophtalmique. La présence d'additif entraînant une baisse de la température de transition vitreuse, l'utilisation de la matrice XDI/50NDI/4SH (dont la  $T_g$  est de 20°C supérieure à XDI/00NDI/3SH) a par la suite été préférée.
- 10

#### Exemple détaillé de formulation

Formulation avec un additif : XDI/50NDI/4SH + 14% chp-chp-ndu

Nom	Masse (g)	Nombre de moles (mmol)
xylylène diisocyanate (xdi)	4,03	21,4
diméthylnorbornyle diisocyanate (ndi)	4,03	19,6
tétrathiol (4sh)	7,94	20,5
démoulant interne (Zelec UN)	0,02	0,1% massique
catalyseur (dibutyl dichlorure d'étain)	0,02	0,1% massique
additif chp-chp-ndu	2,56	14% massique

- Ajouter l'additif au mélange d'isocyanate (XDI + NDI).
- 15 Chauffer à 60°C et agiter pour dissoudre l'additif.  
Quand l'additif est dissout, laisser refroidir à température ambiante ( $T_{amb}$ ).  
Ajouter le thiol (4SH).  
Mélanger à  $T_{amb}$ , puis dégazer sous vide pendant environ 45min pour éliminer les bulles.
- 20 Ajouter le démoulant et le catalyseur. Agiter.  
Filtrer la formulation (filtre 1,2µm).  
Dégazer sous vide pendant 10 minutes.  
Chauffer la formulation à 60°C en agitant pendant 5minutes.  
Remplir les moules préalablement préchauffés à 60°C.



Mettre les moules à l'étuve, démarrer le cycle : 2h de montée de 60°C à 120°C; 2h de palier à 120°C; 2h de descente de 120° à 50°C. Attente à 50°C.

Désassembler les moules.

5 Les formulations et résultats sont donnés dans les tableaux I, II et III ci-dessous :

TABLEAU I

Formulations dans la matrice XDI/50NDI/4SH

Additifs	$\delta$ (MPa <sup>1/2</sup> )	n théorique	Taux (%)	Aspect	Importance de l'antiplastification	Détection d'une nouvelle phase en DMA	T <sub>g</sub> (max tan $\delta$ ) °C	E' 25°C MPa	E' 100°C MPa	G <sub>0</sub> (kJ.m <sup>-3</sup> )	K <sub>0</sub> MPa.m <sup>1/2</sup>
<b>Matrice pure</b>	-	-	-	-	-	-	115	4380	1870	0,12	0,64
db	21,7	1,632	12	transparent, surface irrégulière	-	-	-	-	-	-	-
bptm	23,0	1,689	20	transparent, surface irrégulière	moyenne	-	78	3320	15	-	-
chp-ch-u	19,7	1,509	8	Diffuse un peu	moyenne	Non	106	4200	150	0,15	0,67
pp-ch-u	20,9	1,558	8	Transparent	moyenne	Non	98	4450	72	-	-
pp-p-u	22,4	1,634	10	Transparent	forte	Non	86	4440	45	0,14	0,73
pp-p-u			8	Transparent	moyenne	Non	96	4590	44	-	-
pp-p-u			10	Transparent	forte	Non	86	4600	21	0,15	0,72
chp-chp-xdu	21,1	1,566	10	Diffuse très peu	moyenne	Non	104	4330	170	-	-
che-che-xdu	21,4	1,573	17	Très diffusant	forte	Oui	100	3630	58	0,24	0,86
pe-pe-xdu	21,5	1,556	16	Transparent	forte	Non	95	4100	29	-	-
pe-pe-xdu			5	Transparent	moyenne	Non	96	4490	45	-	-
nm-nm-xdu	22,3	1,615	21	Transparent	moyenne	Non	70	4190	16	0,29	0,96
pp-pp-xdu	22,8	1,637	19	Transparent	moyenne	Non	96	4390	27	-	-
chp-chp-ndu	20,5	1,546	19	Transparent	moyenne	Non	88	4300	17	-	-
chp-chp-ndu			10	Diffuse très peu	moyenne	Non	105	4150	170	-	-
chp-chp-ndu			14	Diffuse un peu	moyenne	Non	104	3850	77	0,43	1,15
che-che-ndu	20,7	1,551	18	Opaque	moyenne	Oui	104	3110	157	1,76	1,82
che-che-ndu			17	Diffuse un peu	forte	Non	96	4000	22	-	-
pe-pe-ndu	20,7	1,532	23	Transparent, surface irrégulière	moyenne	Oui, très net	96	3530	25	-	-
pe-pe-ndu			5	Transparent	forte	Non	98	4330	47	-	-
nm-nm-ndu	21,4	1,589	21	Transparent	moyenne	Non	78	4390	15	0,18	0,73
pp-pp-ndu	22	1,610	19	Diffuse un peu	moyenne	Non	102	4190	92	-	-
ch-ch-tdedu	0,8	1,563	20	Transparent	forte	Non	100	4190	36	0,15	0,71
p-p-tdedu	24,2	1,689	10	transparent, un peu jaune	moyenne	Non	88	4390	17	-	-
p-p-tdedu			10	transparent, un peu jaune	forte	Oui	102	4110	99	0,17	0,76
ch-ch-tdedu			16	Transparent, jaune	forte	Non	99	4620	55	-	-
ch-ch-tdedu	22,8	1,606	6	très diffusant	forte	Non	92	4700	23	-	-
p-p-tdedu	25,1	1,733	6	très diffusant	faible	Non	104	4430	108	-	-
ch-ch-tdedu	22,0	1,578	16	Diffuse un peu	très faible	Non	108	4240	203	-	-
p-p-tdedu	24,1	1,688	16	Diffuse un peu	moyenne	Non	92	4360	26	-	-
p-p-tdedu			16	Diffuse un peu	forte	Non	88	4270	14	-	-

- pas de mesure effectuée

TABLEAU II

## Formulations dans la matrice XDI/00NDI/3SH

Additifs	$\delta$ (MPa <sup>1/2</sup> )	n théorique	Taux (%)	Aspect	Importance de l'antiplastification	Détection d'une nouvelle phase en DMA	T <sub>g</sub> (max tan $\delta$ ) °C	E' 25°C MPa	E' 100°C MPa	G <sub>ic</sub> (kJ.m <sup>-2</sup> )	K <sub>ic</sub> MPa.m <sup>1/2</sup>
<i>matrice pure</i>	-	-	-	-	-	Non	94	4580	20	0,19	0,80
dbs	21,7	1,632	6	Transparent	Moyenne	Non	76	4610	17	0,21	0,84
			9	Surface irrégulière	Forte	Non	72	4450	17	-	-
			21	Opaque	-	Non	-	-	-	-	-
chp-ch-u	19,7	1,509	3	Transparent	très faible	Non	90	4550	19	0,15	0,73
pp-ch-u	20,9	1,558	6	Transparent	moyenne	Non	82	4100	15	-	-
			11	Transparent	moyenne	Non	74	4590	15	0,22	0,88
			19	Surface irrégulière	moyenne	Non	64	4000	12	-	-
pp-p-u	22,4	1,634	6	Transparent	forte	Non	82	4440	16	-	-
			11	Transparent	forte	Non	74	4840	16	0,24	0,89
pe-pe-xdu	21,5	1,556	5	Transparent	nulle	Non	84	4630	17	-	-
			20	Surface irrégulière	forte	Non	66	4020	7	-	-
nm-nm-xdu	22,3	1,615	9	Transparent	faible	Non	84	4600	15	-	-
chp-chp-ndu	20,5	1,546	5	Surface irrégulière	faible	Non	90	4370	17	-	-
pe-pe-ndu	20,7	1,532	5	Transparent	nulle	Non	88	4350	16	-	-
			20	Transparent	moyenne	Non	62	4490	12	-	-

### Comparaison: Prépolymères/Monomères

Matrice: XDI/50NDI/4SH										
Additifs	$\delta$ (MPa <sup>1/2</sup> )	n théorique	Taux (%)	Type de formulation	Aspect	Importance de l'antiplastification	Détection d'une nouvelle phase en DMA	T <sub>g</sub> (max tan $\delta$ ) °C	E' 25°C MPa	E' 100°C MPa
chp-ch-u	19,7	1,509	8	Monomères	diffuse un peu	moyenne	Non	106	4200	150
			15	Prépolymères	transparent, surface irrégulière	faible	Non	92	3820	22
chp-chp-ndu	20,5	1,546	14	Monomères	diffuse un peu	moyenne	Oui	104	3850	77
			18	Prépolymères	diffuse très peu	moyenne	Oui, très net	106	3720	100
				Monomères	opaque	moyenne	Oui, très net	104	3110	157
che-che-ndu	20,7	1,551	17	Prépolymères	très diffusant	forte	Oui, très net	108	3070	150
				Monomères	diffuse un peu	forte	Non	96	4000	22
			23	Prépolymères	diffuse un peu	forte	Non	94	3970	28
				Monomères	transparent, surface irrégulière	moyenne	Oui, très net	96	3530	25
				Prépolymères	diffuse un peu	forte	Oui, très net	102	3320	50
Importance de l'antiplastification										
nulle : pas d'effet sur la transition $\beta$										
faible : baisse peu importante de l'amplitude de la transition										
moyenne : baisse significative (pic diminué environ de moitié)										
forte : baisse importante, quasi-disparition du pic de transition										

### Mise en évidence de l'antiplastification

Les échantillons préparés ont été analysés avec plusieurs moyens de mesures, afin de détecter l'antiplastification.

5

#### Caractérisation

Les mesures de viscoélasticité en DMA permettent de bien mettre en évidence l'antiplastification. En effet, l'atténuation de la transition  $\beta$  apparaît immédiatement sur le tracé de  $E''=f(T)$ .

10

La méthode retenue pour sélectionner les additifs semble être bien en accord avec les résultats obtenus. L'importance du phénomène n'est par contre pas la même pour tous les composés. A taux constant, les additifs ayant la plus grande influence sont ceux aux paramètres de solubilité les plus élevés. Cela peut s'expliquer par une plus grande

15

affinité pour les chaînes de la matrice, et ainsi un meilleur blocage des points de propagation des mouvements responsables de la transition  $\beta$ . L'antiplastification ne se traduit donc pas forcément par une augmentation du module  $E'$ . En effet, lorsque l'effet antiplastifiant est faible, cela ne suffit pas à compenser la chute de module due à la présence

20

de l'additif. Les meilleurs systèmes augmentent le module  $E'$  de 0,6GPa au maximum, soit 15% d'augmentation par rapport au module de la matrice pure XDI/50NDI/4SH qui se situe autour de 4GPa comme le montre le tableau ci-après et la figure 1.

25

Additif	$\delta$ (MPa <sup>1/2</sup> )	Taux	Plage de températures antiplastifiée	Augmentation de $E'$ au max
p-p-tdedu	24.2	1/5 (15,9%)	0°C – 70°C	0,6GPa
mélange ch-ch-tdedu+ p-p-tdedu	23.0	1/9 (9,6%)	10°C – 80°C	0,6GPa
pp-p-u	21.9	1/4 (14,6%)	0°C – 55°C	0,4GPa
		1/8 (7,7%)	10°C – 70°C	0,3GPa
dbS	21.7	1/6 (8,6%)	10°C – 60°C	0,2GPa

Les autres additifs sont plus faiblement antiplastifiants, mais atténuent tous la transition  $\beta$ . Cela ne se traduit pas forcément par une augmentation du module, mais beaucoup parviennent néanmoins à compenser la chute de module autour de 30°C.

5 Lorsque le taux d'incorporation augmente, deux phénomènes s'opposent.

D'une part, le module dans la zone non antiplastifiée ainsi que la température de transition vitreuse sont abaissés par la présence d'une plus grande quantité d'additif. D'autre part, l'effet antiplastifiant dans la zone  
10 de la transition  $\beta$  est plus important.

La baisse supplémentaire du module de conservation peut donc être compensée par l'action antiplastifiante. Cependant, lorsque le taux d'additif augmente trop, cela n'est plus possible.

L'analyse des données relatives à l'additif pp-ch-u le montre dans la  
15 matrice XDI/50NDI/4SH (figures 2 et 3). C'est aux taux d'incorporation de 8 et 10% que le module de conservation est le plus augmenté par rapport à la matrice pure dans une zone de températures comprises entre 20°C et 60°C. A 15%, l'antiplastification compense juste la chute de module autour de 30°C. A 21% d'additif, la chute de module est trop  
20 importante pour pouvoir être compensée par l'antiplastification.

#### Transition vitreuse

La température de transition vitreuse des mélanges est abaissée par rapport à la matrice pure. Cela est dû à la présence de l'additif, qui plastifie le polymère.

#### 25 Obtention de l'amortissement : séparation de phase

L'antiplastification est acquise avec la plupart des additifs, et la séparation de phase en cours de polymérisation a été clairement mise en évidence pour les additifs les plus aptes à engendrer cette séparation de phase.

#### 30 Mise en évidence

La présence d'une deuxième phase peut être détectée de différentes manières.

Lorsque l'échelle caractéristique de la seconde phase est plus grande que la taille critique dépendant de la différence d'indice entre la matrice et l'additif, le matériau est diffusant et peut être jusqu'à opaque.

L'analyse mécanique dynamique (DMA) rend compte de cette  
5 séparation de phase par la présence d'un nouveau pic de transition vitreuse ( $\mu$ ) sur le tracé du module de perte  $E''$ . La proximité des transitions  $\alpha$  et  $\beta$  rend cependant difficile la mise en évidence d'un pic supplémentaire et nécessite souvent l'utilisation de données multifréquences.

10 En effet, les transitions vitreuses ( $\alpha$  et  $\mu$ ) sont moins sensibles à la fréquence que les transitions secondaires ( $\beta$ ). Ainsi, si la nouvelle transition vitreuse ( $\mu$ ) est superposée à la transition  $\beta$  à une fréquence  $f$ , des mesures à  $10 \times f$  et à  $f/10$  permettent de les différencier. Dans le cas du système contenant 14% de chp-chp-ndu, il apparaît plus utile  
15 d'effectuer une mesure à haute fréquence.

D'autres méthodes de mesures, plus difficiles à mettre en œuvre, pourraient permettre de mieux caractériser la séparation de phase :

- La RMN du solide donne accès aux mobilités moléculaires. La présence de deux phases donne lieu à deux distributions de temps de  
20 relaxation.
- La microscopie à force atomique (AFM) devrait discerner les deux phases. En effet, la phase riche en antiplastifiant est plus souple que la matrice pure et présente un module plus faible.
- Si le contraste électronique entre les deux phases est suffisant, la  
25 microscopie électronique à transmission (MET) pourrait compléter les mesures d'AFM.

Outre les paramètres de solubilité des additifs, on peut jouer sur d'autres paramètres pour favoriser l'apparition de la séparation de phase.

### 30 Influence de la cinétique de formation du réseau

Afin d'éviter une démixtion de l'additif (apparition de domaines de tailles de l'ordre du mm ou plus, visibles à l'œil nu, avec répartition hétérogène et rendant le matériau friable), les conditions de

polymérisation peuvent être modifiées et la cinétique de formation du réseau accélérée.

### Cinétique de polymérisation

Dans un premier temps, seuls les paramètres affectant la cinétique  
5 ont été modifiés, sans changer la structure des monomères.

### Taux de catalyseur – Température

Des mesures de temps de gel ont été effectuées sur la matrice  
XDI/00NDI/3SH, à 60°C et avec différents taux de catalyseur. Le  
dispositif utilisé ('gel-timer') mesure le temps nécessaire au blocage du  
10 mouvement oscillatoire d'un poinçon dans la formulation.

Un suivi en spectroscopie infrarouge (IR) indique un point de gel autour  
de 60% de conversion, cohérent avec la valeur théorique donnée par la loi  
de Flory-Stockmayers :

$$p_c = \frac{1}{\sqrt{f-1}} \text{ où } p_c \text{ est l'avancement au point de gel et } f \text{ la fonctionnalité du}$$

15 composé multifonctionnel.

Les valeurs théoriques sont  $p_c=71\%$  pour XDI/00NDI/3SH ( $f=3$ ) et  
 $p_c=58\%$  pour XDI/50NDI/4SH ( $f=4$ ).

Le temps de gel suit une loi de puissance inverse en fonction du  
taux de catalyseur (figure 4). Ainsi, en utilisant 0,10% de catalyseur au  
20 lieu de 0.01%, le temps de gel a été divisé par 15.

D'autre part, la température du milieu a un effet important sur la  
prise en gel : à 120°C et sans catalyseur, la formulation prend en gel en  
2h30 contre plus de 24h à 60°C (Voir tableau ci-dessous).

Température	Taux de catalyseur (%)	Temps de gel
120°C	0	2h30
60°C	0	>24h
	0,01	2h30
	0,02	1h15
	0,05	0h30
	0,10	0h10



Temps de gel en fonction  
du taux de catalyseur, à 60°C, matrice XDI/00NDI/2SH

Cycle de polymérisation

L'influence de la température sur la réaction de polymérisation peut  
5 être mise à profit en jouant sur la durée du cycle thermique. Plutôt qu'un  
long cycle de polymérisation (près de 20h pour parvenir à 120°C), on  
préfère atteindre le point de gel plus rapidement par un cycle court, avec  
une rampe de 2h pour atteindre 120°C, partant de la température de  
miscibilité de l'additif dans les monomères (exemple de départ de 60°C  
10 sur la figure 5).

Utilisation de prépolymères

Afin d'accélérer la prise en gel, des prépolymères ont été  
synthétisés.

Les proportions sont les suivantes :

- 15 • Prépolymère à groupes terminaux isocyanate (NCO) : 1 fonction thiol  
(SH) pour 8 fonctions isocyanate (NCO).
- Prépolymère à groupes terminaux thiol (SH) : 1 fonction isocyanate  
(NCO) pour 8 fonctions thiol (SH).

La mise au point des prépolymères NCO nécessite des précautions  
20 particulières afin d'assurer la reproductibilité des résultats, notamment  
pour éviter d'éventuelles réaction de condensation des isocyanates en  
isocyanurates qui auraient pour conséquence d'ajouter des points de  
réticulation au système.

Une étude en chromatographie par perméation de gel (GPC) sur  
25 deux lots montre d'ailleurs un écart dans les distributions de masses du  
prépolymère NCO. Les masses indiquées dans le tableau ne prennent pas  
en compte les isocyanates libres résiduels, qui ont un volume d'élution  
trop proche du volume résiduel.

Le prépolymère SH nécessite moins de précautions, ce qui est  
30 confirmé par une bonne reproductibilité entre les deux lots analysés par  
GPC.

Echantillon	$M_n$	$M_w$	$I = \frac{M_w}{M_n}$
Prépolymère NCO, lot 1	1633	9360	5,7
Prépolymère NCO, lot 2	1435	3781	2,6
Prépolymère SH, lot 1	250	1099	4,4
Prépolymère SH, lot 2	262	1046	4,0

Résultats de GPC, masses en équivalent polystyrène,  
pour 2 lots de prépolymères XDI/50NDI/4SH

( $M_n$  : Masse molaire moyenne en nombre ;  $M_w$  : masse molaire moyenne en poids ;  $I$  : indice de polydispersité).

5 Des mesures de temps de gel indiquent que dans des conditions de réaction similaire (catalyseur, température), l'utilisation de prépolymères diminue le temps de gel d'un facteur deux, ce qui se révèle déjà intéressant pour l'accélération de la construction de la matrice.

10 En plus de l'utilisation des prépolymères, un autre système catalytique peut servir d'initiateur. Il est basé sur un complexe de l'isothiocyanate de potassium (KSCN) par un éther couronne. Dans ce cas, le temps de gel pour un mélange effectué à température ambiante est inférieur à 5min avec une forte exothermie (supérieure de 120°C).

Préparation des prépolymères XDI/50NDI/4SH

#### 15 Prépolymère isocyanate

Chacun des monomères isocyanates (XDI, NDI) est fractionné en deux parties respectivement XDI-1 et XDI-2, et NDI-1 et NDI-2. Chacune des fractions est ensuite mélangée selon le mode opératoire ci-dessous.

Nom	Masse (g)	nombre de moles (mol)
XDI – 1	62,60	0,333
NDI – 1	62,60	0,304
4SH	27,43	0,071
XDI – 2	48,69	0,259
NDI – 2	48,69	0,236

Mélanger le thiol (4SH) au mélange d'isocyanate – 1 (XDI – 1 + NDI – 1).

Chauffer à 118°C et agiter pendant 2h.

Ajouter le mélange d'isocyanates – 2 (XDI – 2 + NDI – 2).

- 5 Refroidir à Température ambiante.

Conserver sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>, Ar).

#### Prépolymère thiol

Nom	Masse (g)	Nombre de moles (mol)
4SH – 1	166,40	0,429
XDI	14,07	0,075
NDI	14,07	0,068
4SH – 2	55,47	0,143

Le monomère thiol est fractionné en deux parties, chacune des masses différentes et identifiées 4SH-1 et 4SH-2.

- 10 Mélanger 4SH – 1 et les isocyanates (XDI+NDI).

Chauffer à 93°C et agiter pendant 4h.

Vérifier la disparition du pic NCO en spectroscopie IR.

Ajouter 4SH – 2 et refroidir à température ambiante.

#### Résultats

- 15 Grâce à l'accélération de la réaction de polymérisation, le point de gel est atteint plus rapidement. Il est ainsi possible d'éviter une démixtion avant le point de gel, et des matériaux plastiques thermodurs antiplastifiés comportant une séparation de phase ont pu être obtenus.

Par exemple, dans la matrice XDI/50NDI/4SH :

- 20 • chp-ch-u à un taux de 8% : démixe avec le cycle thermique long, est à peine diffusant par contrôle visuel avec le cycle court, indiquant une séparation de phase.
- ch-ch-tdedu à 10% : démixe avec 0.02% de catalyseur, est transparent avec 0.07%.
- 25 • chp-chp-ndu à 18% : est totalement opaque de façon homogène lorsque la formulation est effectuée avec les monomères, est très diffusant mais non opaque avec les prépolymères.

Analyse mécanique dynamique

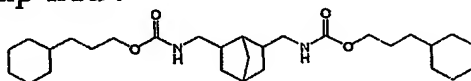
Un nouveau pic n'a pas pu être mis en évidence pour tous les systèmes diffusants. Tous les échantillons n'ont cependant pas été mesurés à plusieurs fréquences pour décorréler d'éventuels pics  
5 superposés.

(Matrice XDI/50NDI/4SH)

Additif	Taux à partir duquel le matériau est diffusant dans les conditions cinétiques les plus lentes	Signature DMA de la nouvelle transition
ch-ch-tdedu	10%	OUI
chp-chp-ndu	14%	OUI
chp-chp-xdu	10%	OUI
che-che-ndu	23%	OUI
che-che-xdu	16%	NON
nm-nm-ndu	19%	NON
Mélange ch-ch-tdedu + p-p-tdedu	10%	NON
p-p-tdedSu	6%	NON
ch-ch-tdedSu	6%	NON
p-p-dtodu	16%	NON
ch-ch-dtodu	16%	NON
chp-ch-u	8%	NON

Lorsqu'il y a séparation de phase, l'effet antiplastifiant est plus faible et ne permet pas d'augmenter le module  $E'$  par rapport à la matrice pure. Cela est certainement dû à la plus faible interaction entre l'additif et la matrice, nécessaire à la séparation de phase.

L'additif chp-chp-ndu :



s'avère être particulièrement intéressant.

Il donne lieu à une séparation de phase visible en DMA avec des lentilles à peine diffusantes. L'utilisation du prépolymère et de son système catalytique peut se révéler intéressante pour parvenir à des matériaux transparents.

### Ténacité

La ténacité de certaines formulations a été évaluée par fracture en flexion trois points dans des échantillons entaillés.

### Mesures de ténacité

#### 5 Critères de la mécanique de la fracture en élasticité linéaire

La mécanique de la fracture en élasticité linéaire s'applique aux matériaux obéissant à la loi de Hooke (proportionnalité entre contrainte appliquée et déformation) lors d'une sollicitation de l'éprouvette entaillée (mode I, ouverture de la fissure en tension, dans notre étude). Dans ce cadre, la  
10 mesure de deux grandeurs interdépendantes permet de caractériser la mécanique de la rupture :

- $G_{Ic}$  : énergie de rupture (énergie nécessaire pour initier la propagation de la fissure)
- $K_{Ic}$  : ténacité à rupture (résistance du matériau à l'initiation de fissure)

15 avec  $G_{Ic} = \frac{K_{Ic}^2}{E}$  en contrainte plane, et  $G_{Ic} = \frac{K_{Ic}^2 \cdot (1 - \nu^2)}{E}$  en déformation plane

#### Protocole expérimental

Les essais de fracture ont été réalisés en flexion 3 points sur un appareil Instron 4301 (mesures à 20°C – salle climatisée).

Les éprouvettes destinées aux essais de fracture sont représentées à  
20 la figure 6, ont été découpées, à partir de palets de 6 mm d'épaisseur, aux dimensions préconisées par Williams dans son protocole<sup>1</sup>. Dans un premier temps, les éprouvettes ont été pré-entaillées à l'aide d'une fraise d'épaisseur 0,5 mm, puis recuits à 120°C pendant 2 h. Enfin, une entaille aiguë a été réalisée à la lame de rasoir en fond de pré-entaille, grâce à un  
25 système de guillotine.

Les critères relatifs à la géométrie des éprouvettes et à l'entaillage doivent être respectés strictement, afin de tester l'échantillon dans des conditions de fragilité maximum et de pouvoir appliquer les formules donnant accès à  $K_{Ic}$  et  $G_{Ic}$ .

<sup>1</sup> Williams J.G., EGF Task Group on Polymers and Composites, A Linear Elastic Fracture Mechanics (LEFM) standard for determining  $K_{Ic}$  and  $G_{Ic}$  for plastics (1989)

Dans notre cas,  $B=6$  mm,  $W=12$  mm.

### Calcul des grandeurs de rupture

$K_{Ic}$  est déterminé expérimentalement à partir de la formule suivante :

$$K_{Ic} = f(\alpha) \times \frac{P_{\max}}{BW^{1/2}}$$

où  $B$  et  $W$  sont respectivement l'épaisseur et la hauteur de l'échantillon.

$a$  est la profondeur de l'entaille (entaille + pré-entaille).

$P_{\max}$  est la force maximale enregistrée durant l'essai de rupture.

$$\alpha = \frac{a}{W}$$

$f$  est un facteur géométrique égal pour un échantillon de cette géométrie à :

$$f(\alpha) = 6 \alpha^{1/2} \frac{1,99 - \alpha(1 - \alpha)(2,15 - 3,93\alpha + 2,7\alpha^2)}{(1 - 2\alpha)(1 - \alpha)^{3/2}}$$

$G_{Ic}$  est déterminé expérimentalement par :

$$G_{Ic} = \frac{U_i}{B W \Phi(\alpha)}$$

où  $U_i$  est l'aire sous la courbe force-déplacement jusqu'à  $P_{\max}$ .

$\Phi$  est un facteur géométrique :

$$\Phi(\alpha) = \frac{\Theta + 18,64}{\frac{d\Theta}{d\alpha}}$$

avec

$$\left\{ \begin{array}{l} \Theta(\alpha) = \frac{16\alpha^2}{(1-\alpha)^2} (8,9 - 33,717\alpha + 79,616\alpha^2 - 112,952\alpha^3 + 84,815\alpha^4 - 25,672\alpha^5) \\ \frac{d\Theta}{d\alpha}(\alpha) = \frac{16\alpha^2}{(1-\alpha)^2} (-33,717 + 159,232\alpha - 338,856\alpha^2 + 339,26\alpha^3 - 128,36\alpha^4) + \\ \quad \frac{32\alpha}{(1-\alpha)^3} (8,9 - 33,717\alpha + 79,616\alpha^2 - 112,952\alpha^3 + 84,815\alpha^4 - 25,672\alpha^5) \end{array} \right.$$

### Résultats de mesure

Ces résultats regroupent les résultats figurant dans le tableau I

XDI/50NDI/4SH, sauf ceux comportant un astérisque.

Echantillon	T <sub>g</sub> (max tan δ) °C	Transition μ révélée en DMA	Matériau diffusant	K <sub>IC</sub> (MPa.m <sup>1/2</sup> )	G <sub>IC</sub> (kJ.m <sup>-2</sup> )
Matrice XDI/50NDI/4SH pure	100	-	-	0,64	0,12
1/17 chp-ch-u (4%)*	82	non	Non	0,67	0,15
1/8 chp-ch-u (8%)	106	non	Oui	0,67	0,15
1/5 nm-nm-ndu (20%)	100	non	Oui	0,71	0,15
1/6 pp-ch-u (10%)	86	non	Non	0,73	0,14
1/2.5 pp-ch-u (21%)*	-	non	Non	0,72	0,18
1/4 pe-pe-ndu (21%)	78	non	Non	0,73	0,18
1/9 ch-ch-tdedu (10%)	102	oui	Non	0,76	0,17
1/4 pe-pe-xdu (21%)	70	non	Non	0,96	0,29
1/6 chp-chp-xdu (17%)	100	oui	Oui	0,86	0,24
1/8 chp-chp-ndu (14%)	104	oui	Oui	1,15	0,43
1/6 chp-chp-ndu (18%)	104	oui	Opaque	1,82	1,76

Les résultats mettent en évidence l'efficacité des additifs, en particulier de l'additif chp-chp-ndu, dans le renforcement du matériau. En particulier, ils montrent une augmentation du taux de restitution d'énergie G<sub>IC</sub> par rapport à la matrice pure.

Les matériaux contenant chp-chp-ndu, les plus prometteurs malgré la diffusion, ont ensuite été testés au choc.

#### Résistance au choc

- 10 On mesure l'énergie de rupture des lentilles conformément à la norme FDA de résistance aux chocs de verres ophtalmiques. Cet essai consiste à laisser tomber une bille de 16 g d'une hauteur de 127 cm au centre de la face convexe de la lentille, représentant une énergie de 200 mJ.
- 15 Pour mesurer l'énergie de rupture des lentilles ophtalmiques, on fait tomber des billes d'énergie croissante au centre des lentilles jusqu'à étoilement ou cassure de celle-ci. On calcule ensuite l'énergie de rupture de la lentille.



Forme de l'échantillon : lentille concave, dioptrie -2, épaisseur centre : 1,55 mm.

Deux matériaux ont été testés :

- matrice pure XDI/50NDI/4SH
- 5 • matrice chargée avec 14% de chp-chp-ndu

La corrélation est bonne entre les résultats de ténacité et la résistance au choc, malgré une grande dispersion des résultats pour le matériau avec additif. La résistance au choc est donc accrue par la présence de l'additif.

Echantillon	Energie de rupture	$K_{Ic}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )	$G_{Ic}$ (kJ.m <sup>-2</sup> )
Matrice XDI/50NDI/4SH	2400mJ	0,64	0,12
XDI/50NDI/4SH + 14% chp-chp-ndu	4300mJ (très dispersé)	1,15	0,43

## REVENDICATIONS

1. Matériau plastique thermodur, caractérisé en ce qu'il comprend une matrice tridimensionnelle comportant des atomes de S et au moins un additif antiplastifiant non réactif avec ladite matrice.

2. Matériau plastique thermodur selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matrice tridimensionnelle est une matrice de polythiouréthane ou de polyépisulfure.

3. Matériau selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'antiplastification a lieu dans la gamme de température de 0 à 85°C.

4. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'additif antiplastifiant a un paramètre de solubilité  $\delta_a$  satisfaisant la relation :

$$\delta_{mo} - \delta_a < 5 \text{ MPa}^{1/2}$$

où  $\delta_{mo}$  est le paramètre de solubilité des monomères polyisocyanates et polythiols utilisés pour former la matrice polythiouréthane.

5. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le paramètre de solubilité  $\delta_a$

de l'additif antiplastifiant satisfait la relation :

$$\delta_{ma} - \delta_a > 4 \text{ MPa}^{1/2}$$

où  $\delta_{ma}$  est le paramètre de solubilité de la matrice.

6. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le paramètre de solubilité de l'additif plastifiant satisfait la relation :

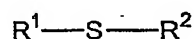
$$19 \leq \delta_a \leq 23.$$

7. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'additif antiplastifiant est choisi parmi les sulfures de dialkyle, les sulfures de diaryle, les sulfures de dialkyl aryle, les sulfures d'alkyle et d'aryle, les sulfures d'aryle et d'alkyl aryle, les sulfures d'aryle et d'alkylsilane, les dérivés carbonyles, les S-

arylthioalkylates, les bis-arylthioalkyles, les dérivés de thiourée, les dérivés d'uréthane, les dérivés de diuréthane et leurs mélanges.

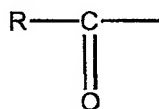
8. Matériau selon la revendication 7, caractérisé en ce que les sulfures répondent à la formule :

5



où  $R^1$  et  $R^2$ , identiques ou différents, représentent indépendamment l'un de l'autre, un radical alkyle, de préférence un radical alkyle en  $C_1$ - $C_{12}$ , mieux en  $C_4$ - $C_{10}$  et notamment un radical octyle ; un radical cycloalkyle, de préférence à 6 chaînons, tel que le radical cyclohexyle ; un radical aryle tel que le radical phényle ; un radical arylalkyle tel que le radical benzyle ; un radical

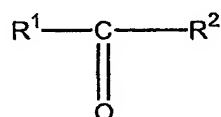
15



où R est un radical alkyle, de préférence en  $C_1$ - $C_6$ , tel que méthyle, éthyle, propyle ; un radical trialkylsilane, en particulier triméthylsilane.

9. Matériau selon la revendication 7, caractérisé en ce que les dérivés carbonyles répondent à la formule :

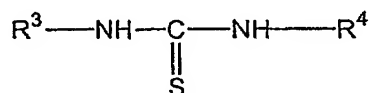
20



où  $R^1$  et  $R^2$  sont tels que définis à la revendication 7.

25

10. Matériau selon la revendication 7, caractérisé en ce que les dérivés de thiourée répondent à la formule :



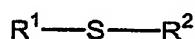
30

où  $R^3$  et  $R^4$ , identiques ou différents, représentent indépendamment l'un de l'autre, un radical alkyle, de préférence en  $C_1$ - $C_{12}$ , mieux en  $C_4$ -

arylthioalkylates, les bis-arylthioalkyles, les dérivés de thiourée, les dérivés d'uréthane, les dérivés de diuréthane et leurs mélanges.

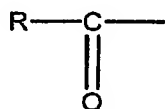
8. Matériau selon la revendication 7, caractérisé en ce que les sulfures répondent à la formule :

5



où  $R^1$  et  $R^2$ , identiques ou différents, représentent indépendamment l'un de l'autre, un radical alkyle, de préférence un radical alkyle en  $C_1$ - $C_{12}$ , mieux en  $C_4$ - $C_{10}$  et notamment un radical octyle ; un radical cycloalkyle, de préférence à 6 chaînons, tel que le radical cyclohexyle ; un radical aryle tel que le radical phényle ; un radical arylalkyle tel que le radical benzyle ; un radical

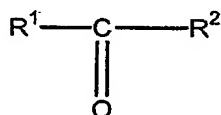
15



où R est un radical alkyle, de préférence en  $C_1$ - $C_6$ , tel que méthyle, éthyle, propyle ; un radical trialkylsilane, en particulier triméthylsilane.

9. Matériau selon la revendication 7, caractérisé en ce que les dérivés carbonyles répondent à la formule :

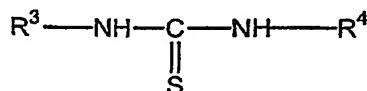
20



où  $R^1$  et  $R^2$  sont tels que définis à la revendication 8.

25

10. Matériau selon la revendication 7, caractérisé en ce que les dérivés de thiourée répondent à la formule :

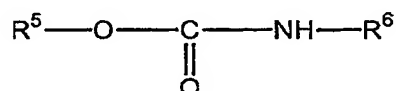


30

où  $R^3$  et  $R^4$ , identiques ou différents, représentent indépendamment l'un de l'autre, un radical alkyle, de préférence en  $C_1$ - $C_{12}$ , mieux en  $C_4$ -

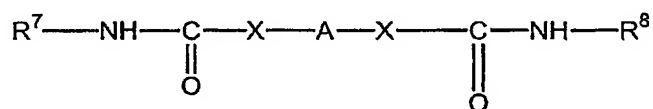
C<sub>10</sub>, un radical cycloalkyle, de préférence à 6 chaînons tel que le radical cyclohexyle ; un radical alkyle porteur d'un hétérocycle azoté et/ou oxygéné tel qu'un radical 4-morpholinoalkyle, en particulier un radical 4-morpholinoéthyle.

- 5 11. Matériau selon la revendication 7, caractérisé en ce que les dérivés d'uréthane répondent à la formule :

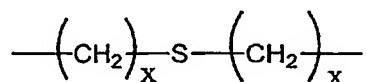


- 10 où R<sup>5</sup> et R<sup>6</sup>, identiques ou différents, représentent indépendamment l'un de l'autre, un groupe cycloalkyle, de préférence à 6 chaînons, tel que le radical cyclohexyl ; un groupe cycloalkylalkyle tel qu'un groupe cyclohexylalkyle, notamment un groupe cyclohexylpropyl ; un groupe aryle tel que le groupe phényle ; un groupe arylalkyle notamment le  
15 groupe phénylpropyle.

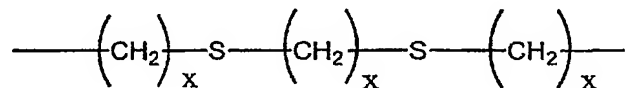
12. Matériau selon la revendication 7, caractérisé en ce que les dérivés de thiouréthane répondent à la formule :



- 20 dans laquelle A représente un groupe alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, de préférence en C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, notamment un groupe octylène, un groupe :



où :

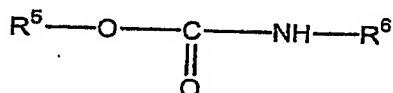


25

où x est un entier de 1 à 6, de préférence égal à 2 ; X représente -O- ou -S- ; et R<sup>7</sup> et R<sup>8</sup> représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe cycloalkyle, de préférence à 6 chaînons, notamment un groupe

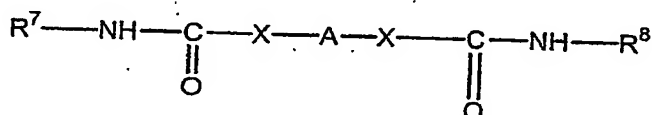
C<sub>10</sub>, un radical cycloalkyle, de préférence à 6 chaînons tel que le radical cyclohexyle ; un radical alkyle porteur d'un hétérocycle azoté et/ou oxygéné tel qu'un radical 4-morpholinoalkyle, en particulier un radical 4-morpholinoéthyle.

- 5 11. Matériau selon la revendication 7, caractérisé en ce que les dérivés d'uréthane répondent à la formule :

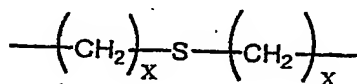


- 10 où R<sup>5</sup> et R<sup>6</sup>, identiques ou différents, représentent indépendamment l'un de l'autre, un groupe cycloalkyle, de préférence à 6 chaînons, tel que le radical cyclohexyl ; un groupe cycloalkylalkyle tel qu'un groupe cyclohexylalkyle, notamment un groupe cyclohexylpropyl ; un groupe aryle tel que le groupe phényle ; un groupe arylalkyle notamment le  
15 groupe phénylpropyle.

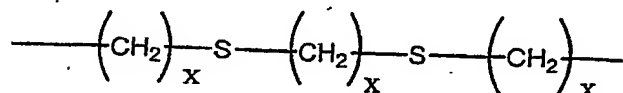
12. Matériau selon la revendication 7, caractérisé en ce que les dérivés de diuréthane répondent à la formule :



- 20 dans laquelle A représente un groupe alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, de préférence en C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, notamment un groupe octylène, un groupe :



ou :

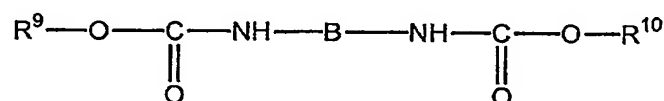


- 25 où x est un entier de 1 à 6, de préférence égal à 2 ; X représente -O- ou -S- ; et R<sup>7</sup> et R<sup>8</sup> représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe cycloalkyle, de préférence à 6 chaînons, notamment un groupe

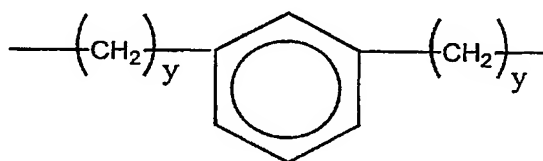
cyclohexyle, ou un groupe aryle, de préférence à 6 chaînons, notamment un groupe phényle.

13. Matériau selon la revendication 7, caractérisé en ce que les dérivés de diuréthane répondent à la formule :

5

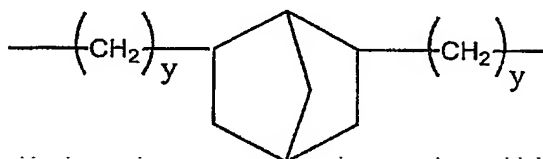


dans laquelle B représente un radical de formule :



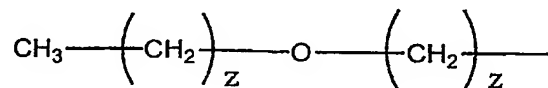
10

ou



où y est un entier de 1 à 4, de préférence égal à 1, et R<sup>9</sup> et R<sup>10</sup> représentent, indépendamment l'un de l'autre, un radical cycloalkyl-alkyle, notamment un radical cyclohexyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle tel qu'un radical cyclohexyléthyle ou cyclohexylpropyle ; un radical aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle, notamment un radical phénylpropyle ; un radical cycloalkyl (ponté) (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle tel que le radical norbornylméthyle ; les radicaux éther-oxydes de formule :

20



où z est un entier de 1 à 4, de préférence égal à 2.

25

14. Matériau selon la revendication 7, caractérisé en ce que les additifs antiplastifiants sont choisis parmi le sulfure de dioctyle, le sulfure de benzyle et phényle, le sulfure de dibenzyle, la 4-(p-

tolylthio)benzophénone, le bis(phénylthio)méthane, le S-  
 phénylthiopropionate, le phénylthiométhyltriméthylsilane, la 1-  
 cyclohexyl-3-(2-morpholinoéthyl)-2-thiourée, le  
 cyclohexylpropylcyclohexyl-uréthane, le phénylpropylcyclohexyl-(octane  
 5 diuréthane), le cyclohexylpropyl-cyclohexylpropylxylylène diuréthane, le  
 cyclohexyléthyl-cyclohexyléthylxylylène diuréthane, le phénylpropyl-  
 phénylméthane, le propoxyéthyl-propoxyéthylxylylène diuréthane, le  
 norbornaneméthyl-norbornaneméthylxylylène diuréthane, le  
 phénylpropyl-phénylpropylxylylène diuréthane, le cyclohexyl-cyclohexyl  
 10 (thiodiéthane di-S-thiouréthane), le phényl-phényl (thiodiéthane di-S-  
 thiouréthane), le cyclohexyl-cyclohexyl (dithiaoctane diuréthane), le  
 cyclohexylpropyl-cyclohexylpropyl diméthyl norbornane diuréthane, le  
 cyclohexyléthyl-cyclohexyléthyl diméthyl norbornane diuréthane, le  
 propoxyéthyl-propoxyéthyl diméthyl norbornane diuréthane, le  
 15 norbornaneméthyl-norbornaneméthyl diméthyl norbornane diuréthane, le  
 phénylpropyl-phénylpropyl diméthyl norbornane diuréthane, le  
 cyclohexyl-cyclohexyl (thiodiéthane diuréthane), le phényl-phényl  
 (thiodiéthane diuréthane).

15. Matériau selon l'une quelconque des revendications  
 20 précédentes, caractérisé en ce que l'additif antiplastifiant est présent à  
 raison de 5 à 25%, de préférence 5 à 15%, en masse par rapport à la masse  
 totale de la matrice polythiouréthane.

16. Matériau selon l'une quelconque des revendications  
 précédentes, caractérisé en ce que la matrice polythiouréthane est obtenue  
 25 par polyaddition d'au moins un polyisocyanate, de préférence un  
 diisocyanate et au moins un polythiol, de préférence un tri ou tétrathiol.

17. Matériau selon la revendication 16, caractérisé en ce que le  
 polyisocyanate est choisi parmi les polyisocyanates aromatiques, les  
 polyisocyanates aliphatiques, les polyisocyanates cycloaliphatiques et  
 30 leurs mélanges.

18. Matériau selon la revendication 17, caractérisé en ce que le  
 polyisocyanate est choisi parmi le phénylène diisocyanate,  
 l'éthylphénylène diisocyanate, l'isopropylphénylène diisocyanate, le  
 diméthylphénylène diisocyanate, le diéthylphénylène diisocyanate, le  
 35 diisopropylphénylène diisocyanate, le triméthylbenzyl triisocyanate, le



tolylthio)benzophénone, le bis(phénylthio)méthane, le S-  
 phénylthiopropionate, le phénylthiométhyltriméthylsilane, la 1-  
 cyclohexyl-3-(2-morpholinoéthyl)-2-thiourée, le  
 cyclohexylpropylcyclohexyl-uréthane, le phénylpropylcyclohexyl-(octane  
 5 diuréthane), le cyclohexylpropyl-cyclohexylpropylxylène diuréthane, le  
 cyclohexyléthyl-cyclohexyléthylxylène diuréthane, le phénylpropyl-  
 phénylméthane, le propoxyéthyl-propoxyéthylxylène diuréthane, le  
 norbornaneméthyl-norbornaneméthylxylène diuréthane, le  
 phénylpropyl-phénylpropylxylène diuréthane, le cyclohexyl-cyclohexyl  
 10 (thiodiéthane di-S-thiouréthane), le phényl-phényl (thiodiéthane di-S-  
 thiouréthane), le cyclohexyl-cyclohexyl (dithiaoctane diuréthane), le  
 cyclohexylpropyl-cyclohexylpropyl diméthyl norbornane diuréthane, le  
 cyclohexyléthyl-cyclohexyléthyl diméthyl norbornane diuréthane, le  
 propoxyéthyl-propoxyéthyl diméthyl norbornane diuréthane, le  
 15 norbornaneméthyl-norbornaneméthyl diméthyl norbornane diuréthane, le  
 phénylpropyl-phénylpropyl-diméthyl norbornane diuréthane, le  
 cyclohexyl-cyclohexyl (thiodiéthane diuréthane), le phényl-phényl  
 (thiodiéthane diuréthane).

15. Matériau selon l'une quelconque des revendications  
 20 précédentes, caractérisé en ce que la matrice tridimensionnelle est une  
 matrice polythiouréthane et l'additif antiplastifiant est présent à raison de 5  
 à 25%, de préférence 5 à 15%, en masse par rapport à la masse totale de la  
 matrice polythiouréthane.

16. Matériau selon l'une quelconque des revendications  
 25 précédentes, caractérisé en ce que la matrice tridimensionnelle est une  
 matrice polythiouréthane obtenue par polyaddition d'au moins un  
 polyisocyanate, de préférence un diisocyanate et au moins un polythiol, de  
 préférence un tri ou tétrathiol.

17. Matériau selon la revendication 16, caractérisé en ce que le  
 30 polyisocyanate est choisi parmi les polyisocyanates aromatiques, les  
 polyisocyanates aliphatiques, les polyisocyanates cycloaliphatiques et  
 leurs mélanges.

18. Matériau selon la revendication 17, caractérisé en ce que le  
 polyisocyanate est choisi parmi le phénylène diisocyanate,  
 35 l'éthylphénylène diisocyanate, l'isopropylphénylène diisocyanate, le  
 diméthylphénylène diisocyanate, le diéthylphénylène diisocyanate, le  
 diisopropylphénylène diisocyanate, le triméthylbenzyl triisocyanate, le

xylylène diisocyanate (XDI), le benzyl triisocyanate, le 4,4'-diphénylméthanediisocyanate et l'isophorone diisocyanate, l'hexaméthylène diisocyanate, le bis(isocyanate)méthyle cyclohexane, le dicyclohexyle méthane diisocyanate, le diméthyl norbornyle diisocyanate (NDI) et le norbornyle méthyle diisocyanate, et leurs mélanges.

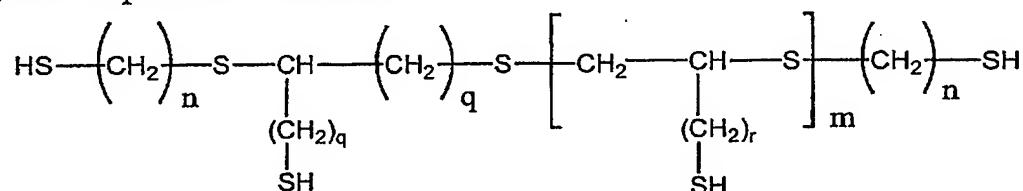
19. Matériau selon la revendication 18, caractérisé en ce que le polyisocyanate est choisi parmi : le xylylènediisocyanate, le diméthyl norbornyle diisocyanate et leurs mélanges.

20. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polythiol répond à la formule :



où R' est un groupe organique de valence égale à n' ; et n' est un entier de 2 à 6, de préférence de 3 à 4.

21. Matériau selon la revendication 20, caractérisé en ce que le polythiol répond à la formule :

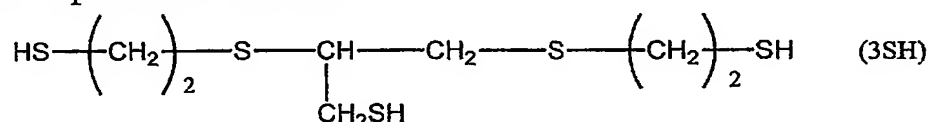


où n est un entier de 1 à 4, de préférence égal à 2, p, q et r sont des entiers de 1 à 4, de préférence égaux à 1, et m est un entier égal à 1 ou 2.

22. Matériau selon la revendication 21, caractérisé en ce que le polythiol est choisi parmi le pentaérythritol tétrakis mercaptopropionate, le 1-(1'-mercaptoéthylthio)-2,3-dimercaptopropane, le 1-(2'-mercaptopropylthio)-2,3-dimercaptopropane, le 1-(3'-mercaptopropylthio)-2,3-dimercaptopropane, le 1-(4'-mercaptobutylethio)-2,3-dimercaptopropane, le 1-(5'-mercaptopentylthio)-2,3-dimercaptopropane, le 1-(6'-mercaptohexylthio)-2,3-dimercaptopropane, le 1,2-bis(4'-mercaptobutylthio)-3,mercaptopropane, le 1,2-bis(6'-mercaptohexyl)-3-mercaptopropane, le 1,2,3-tris(mercaptopméthylthio)propane, le 1,2,3-tris(3'-mercaptopropylthio)propane, le 1,2,3-tris(2'-mercaptoéthylthio)propane, le 1,2,3-tris-(4'-mercaptobutylthio)propane, le

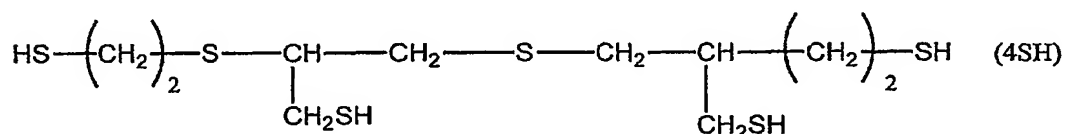
1,2,3-tris(6'-mercaptohexylthio)propane, le 1,6-hexanethiol-1,2,3-propanetritiol et le 1,2-bis(2'-mercaptoéthylthio)-3-mercaptopropane.

23. Matériau selon la revendication 22, caractérisé en ce que le polythiol répond à la formule :



5

ou



24. Matériau selon l'une quelconque des revendications 2 à 16, caractérisé en ce que la matrice de polythiouréthane est obtenue par  
10 réaction de polyaddition d'un prépolymère polythiouréthane à groupes terminaux NCO et d'un prépolymère polythiouréthane à groupes terminaux SH.

25. Matériau selon la revendication 21, caractérisé en ce que le prépolymère polythiouréthane à groupes terminaux NCO a une masse  
15 molaire moyenne en nombre de 1000 à 2000, de préférence de 1300 à 1700.

26. Matériau selon la revendication 24 ou 25, caractérisé en ce que le prépolymère polythiouréthane à groupes terminaux NCO a un rapport  
20 NCO/SH de 4 : 1 à 30 : 1, de préférence de 6 : 1 ou plus, et mieux de l'ordre de 8 : 1.

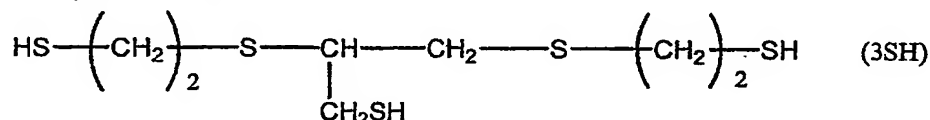
27. Matériau selon l'une quelconque des revendications 24 à 26, caractérisé en ce que le prépolymère polythiouréthane à groupes terminaux SH a une masse molaire moyenne en nombre de 200 à 300.

28. Matériau selon l'une quelconque des revendications 24 à 27, caractérisé en ce que le prépolymère polythiouréthane à groupes  
25 terminaux SH a un rapport SH/NCO de 4 : 1 à 30 : 1, de préférence 6 : 1 ou plus et mieux de 8 : 1.

29. Matériau selon l'une quelconque des revendications 24 à 28, caractérisé en ce que le prépolymère polythiouréthane à groupes  
30 terminaux NCO et/ou le prépolymère polythiouréthane à groupes

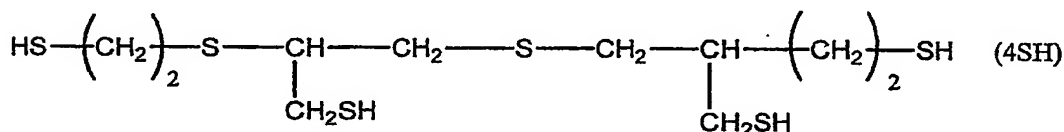
1,2,3-tris(6'-mercaptohexylthio)propane, le 1,6-hexanethiol-1,2,3-propanetritiol et le 1,2-bis(2'-mercaptoéthylthio)-3-mercaptopropane.

23. Matériau selon la revendication 22, caractérisé en ce que le polythiol répond à la formule :



5

ou



10

24. Matériau selon l'une quelconque des revendications 2 à 16, caractérisé en ce que la matrice de polythiouréthane est obtenue par réaction de polyaddition d'un prépolymère polythiouréthane à groupes terminaux NCO et d'un prépolymère polythiouréthane à groupes terminaux SH.

15

25. Matériau selon la revendication 24, caractérisé en ce que le prépolymère polythiouréthane à groupes terminaux NCO a une masse molaire moyenne en nombre de 1000 à 2000, de préférence de 1300 à 1700.

20

26. Matériau selon la revendication 24 ou 25, caractérisé en ce que le prépolymère polythiouréthane à groupes terminaux NCO a un rapport NCO/SH de 4 : 1 à 30 : 1, de préférence de 6 : 1 ou plus, et mieux de l'ordre de 8 : 1.

27. Matériau selon l'une quelconque des revendications 24 à 26, caractérisé en ce que le prépolymère polythiouréthane à groupes terminaux SH a une masse molaire moyenne en nombre de 200 à 300.

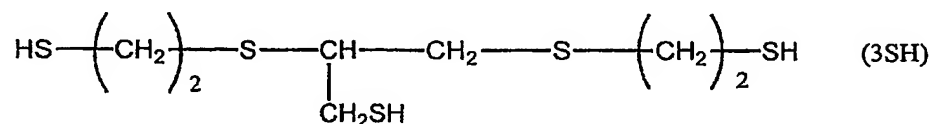
25

28. Matériau selon l'une quelconque des revendications 24 à 27, caractérisé en ce que le prépolymère polythiouréthane à groupes terminaux SH a un rapport SH/NCO de 4 : 1 à 30 : 1, de préférence 6 : 1 ou plus et mieux de 8 : 1.

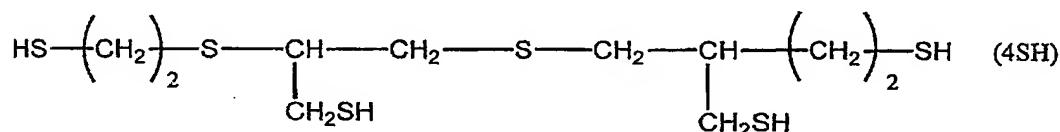
30

29. Matériau selon l'une quelconque des revendications 24 à 28, caractérisé en ce que le prépolymère polythiouréthane à groupes terminaux NCO et/ou le prépolymère polythiouréthane à groupes

terminaux SH résulte de la polyaddition de xylène diisocyanate et/ou de diméthyl norbornyle diisocyanate et de polythiol de formule :



5 et/ou



30. Matériau thermodur selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente une séparation de phases, 10 préférentiellement une nanoséparation de phases.

31. Matériau thermodur selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente un taux de restitution d'énergie  $G_{IC}$  d'au moins  $0,15 \text{ kJ.m}^{-2}$ , mieux d'au moins  $0,20 \text{ kJ.m}^{-2}$ .

32. Lentille ophtalmique comprenant un matériau plastique 15 thermodur, optiquement transparent, comprenant une matrice polymère tridimensionnelle dont le module de perte ( $E''$ ) présente une transition vitreuse secondaire ( $\beta$ ), et au moins un additif antiplastifiant.

33. Lentille ophtalmique selon la revendication 32, caractérisée en ce que le matériau thermodur présente une nanoséparation de phase.

20 34. Lentille ophtalmique selon la revendication 32 ou 33, caractérisée en ce que la matrice est choisie parmi une matrice de polyuréthane ou une matrice obtenue par polymérisation d'une composition comprenant au moins un polyépisulfure.

35. Lentille ophtalmique selon l'une quelconque des revendications 25 32 à 34, caractérisée en ce que l'additif antiplastifiant a un paramètre de solubilité  $\delta_a$  satisfaisant la relation :

$$\delta_{mo} - \delta_a < 5 \text{ MPa}^{1/2}$$

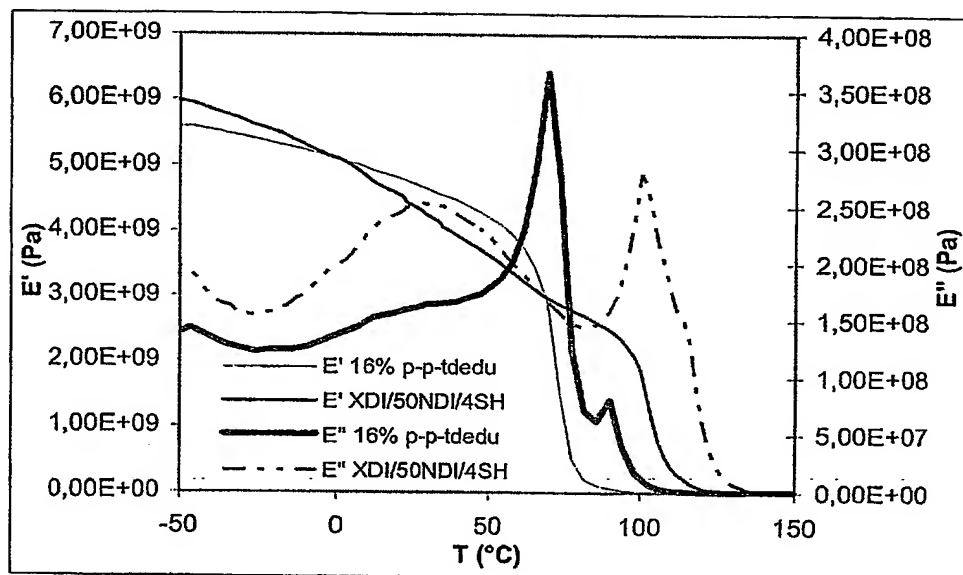
30 où  $\delta_{mo}$  est le paramètre de solubilité des monomères polyisocyanates et polythiols utilisés pour former la matrice polythiouréthane.

36. Lentille ophtalmique selon la l'une quelconque des revendications 32 à 35, caractérisée en ce que le paramètre de solubilité  $\delta_a$  de l'additif antiplastifiant satisfait la relation :

5 
$$\delta_{ma} - \delta_a > 4 \text{ MPa}^{1/2}$$

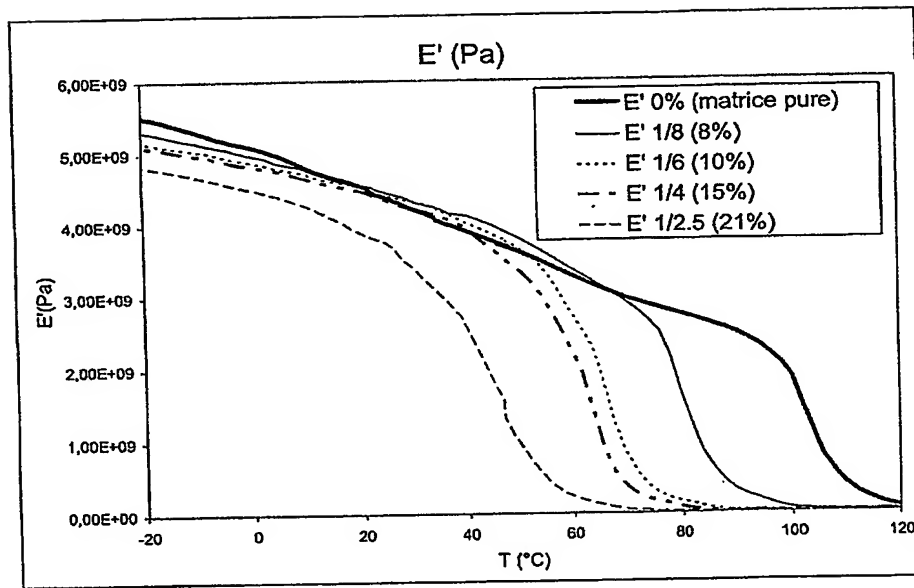
où  $\delta_{ma}$  est le paramètre de solubilité de la matrice.

37. Lentille ophtalmique selon la revendication 32, caractérisée en ce que le matériau thermodur est tel que défini à l'une quelconque des  
10 revendications 1 à 30.



VISUALISATION DE L'ANTIPLASTIFICATION SUR LE SPECTRE DMA

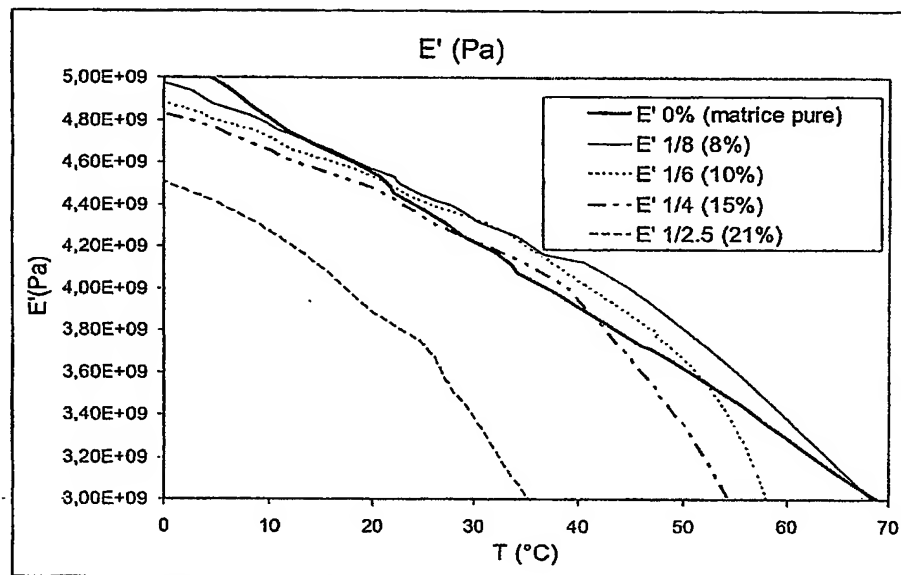
FIGURE 1



EVOLUTION DE  $E'$  EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR LES SYSTEMES CONTENANT L'ADDITIF pp-ch-u

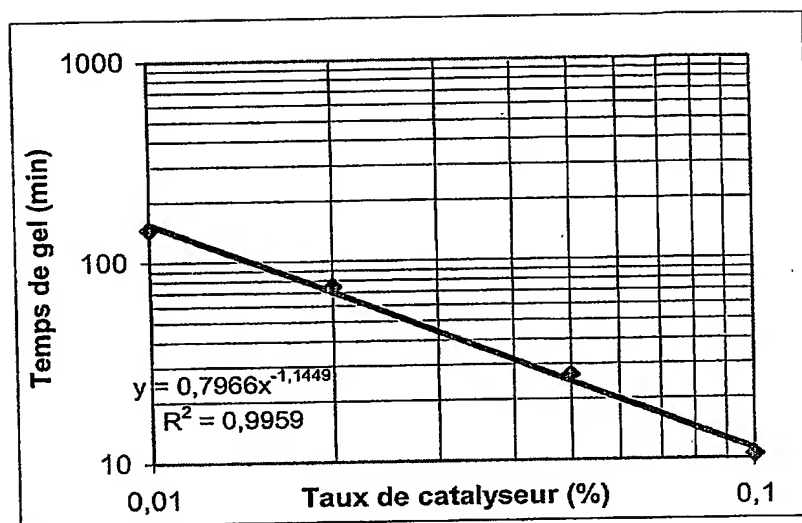
FIGURE 2





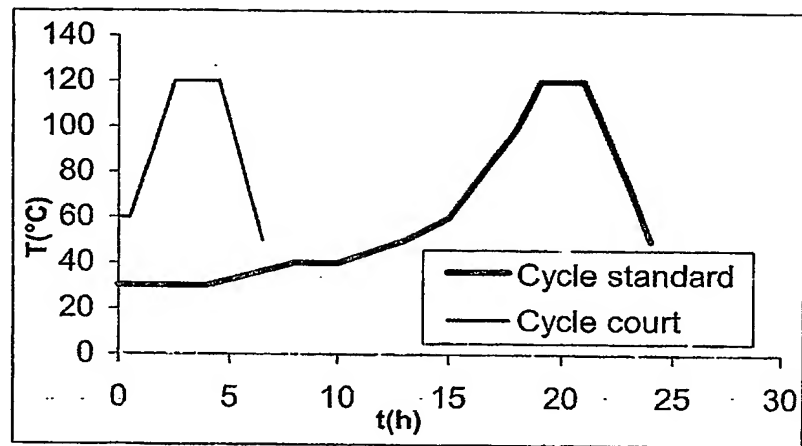
EVOLUTION DE  $E'$  EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR LES  
SYSTEMES CONTENANT L'ADDITIF pp-ch-u,  
DETAIL DE LA COURBE

FIGURE 3



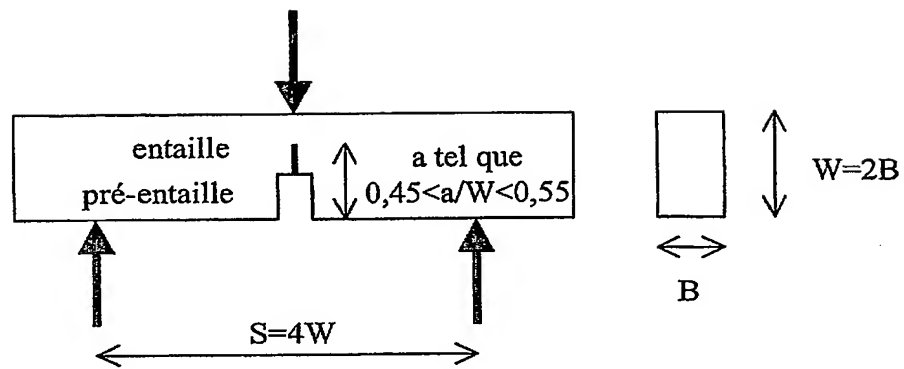
TEMPS DE GEL DU POLYMER XDI/00NDI/3SH à 60°C,  
EN FONCTION DU TAUX DE CATALYSEUR

FIGURE 4



CYCLES THERMIQUES, STANDARD ET COURT  
(départ 60°C)

FIGURE 5



GEOMETRIE D'UN ECHANTILLON DE FLEXION 3 POINTS

FIGURE 6




# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITE

## Désignation de l'inventeur

Vos références pour ce dossier	Q231FR
N°D'ENREGISTREMENT NATIONAL	03 50 648
TITRE DE L'INVENTION	
	MATERIAU THERMODUR ANTIPLASTIFIE COMPORTANT DES ATOMES DE SOUFRE ET LENTILLE OPHTALMIQUE COMPRENANT UN MATERIAU THERMODUR ANTIPLASTIFIE.
LE(S) DEMANDEUR(S) OU LE(S) MANDATAIRE(S):	Alain CATHERINE
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S):	
Inventeur 1	
Nom	DROGER
Prénoms	Nicolas
Rue	1, rue de Toul
Code postal et ville	75012 PARIS
Société d'appartenance	
Inventeur 2	
Nom	HALARY
Prénoms	Jean-Louis
Rue	14, Impasse du Bureau
Code postal et ville	75011 PARIS
Société d'appartenance	
Inventeur 3	
Nom	RICHARD
Prénoms	Gilles
Rue	44, rue Victor Hugo
Code postal et ville	94140 ALFORTVILLE
Société d'appartenance	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

*Paris, le 24 avril 2004*

  
CATHERINE Alain  
C.P.I. bm (92-1045 i)  
Cabinet HARLE ET PHELIP

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**